



# Genèse de silice supergène sur Terre et implications sur Mars

Boris Chauviré

## ► To cite this version:

Boris Chauviré. Genèse de silice supergène sur Terre et implications sur Mars. Minéralogie. Ecole Centrale de Nantes (ECN); Université de Nantes, 2015. Français. NNT : . tel-01277641

**HAL Id: tel-01277641**

**<https://theses.hal.science/tel-01277641>**

Submitted on 22 Feb 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse de Doctorat

**Boris CHAUVIRÉ**

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Ecole Centrale de Nantes  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

**École doctorale :** Sciences pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture

**Discipline :** Terre solide - enveloppes superficielles

**Unité de recherche :** UMR-6112 Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes

**Soutenue le** 17 Novembre 2015

## Genèse de silice supergène sur Terre et implications sur Mars

### JURY

Président :	<b>Emmanuel FRITSCH,</b>	Professeur des universités, Université de Nantes, IMN.
Rapporteurs :	<b>Bertrand DEVOUARD, Sabine PETIT,</b>	Professeur des universités, Université Aix-Marseille, CEREGE Directeur de recherche, Université de Poitiers, IC2MP.
Examinatrice :	<b>Eloïse GAILLOU,</b>	Docteure, Musée de Minéralogie MINES ParisTech
Directeur de thèse :	<b>Nicolas MANGOLD,</b>	Directeur de recherche, Université de Nantes, UMR-6112 LPGN
Co-encadrant de thèse :	<b>Benjamin RONDEAU,</b>	Maître de conférences, Université de Nantes, UMR-6112 LPGN





ÉCOLE CENTRALE DE NANTES

-----

ÉCOLE DOCTORALE  
SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR, GÉOSCIENCES, ARCHITECTURE

Année 2015

THÈSE DE DOCTORAT

---

# GENÈSE DE LA SILICE SUPERGÈNE SUR TERRE ET IMPLICATIONS SUR MARS

---

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers  
Spécialité : Géologie, Gemmologie, Planétologie

Présentée  
et soutenue publiquement par

Boris CHAUVIRÉ

Le 17 Novembre 2015, devant le jury ci-dessous

Président	<b>M. Emmanuel FRITSCH</b> , <i>Professeur</i> , Institut des Matériaux de Nantes
Rapporteurs	<b>M. Bertrand DEVOUARD</b> , <i>Professeur</i> , Aix-Marseille Université - CEREGE  <b>M<sup>me</sup> Sabine PETIT</b> , <i>Directeur de recherche</i> , Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers
Examinatrice	<b>M<sup>me</sup> Eloïse Gaillou</b> , <i>Docteure</i> , Musée de Minéralogie MINES ParisTech
Directeur de thèse	<b>M. Nicolas MANGOLD</b> , <i>directeur de recherche</i> , Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes
Co-encadrant de thèse	<b>M. Benjamin RONDEAU</b> , <i>maître de conférences</i> , Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes



*« Avec son impitoyable sens pratique, elle ne pouvait comprendre le commerce du colonel, lequel échangeait ses petits poissons contre des pièces d'or, puis transformait les pièces d'or en petits poissons, et ainsi de suite, si bien qu'il devait travailler davantage chaque fois qu'il vendait plus, afin de satisfaire à ce cercle vicieux particulièrement exaspérant. En vérité, ce n'était pas le commerce qui l'intéressait, mais le travail. »*

*Gabriel Garcia Marquez  
[Cent ans de solitude]*

*« Souvent, l'engagement que les hommes mettent dans des activités qui semblent tout à fait gratuites, sans but que le divertissement ou la satisfaction de résoudre un problème difficile, se révèle comme essentiel dans un domaine que personne n'avait prévu, avec des conséquences qui peuvent aller loin. Cela est vrai pour la poésie et pour l'art, de même que pour la science et pour la technologie »*

*Italo Calvino*



# Remerciements

« Quand on veut être sûr de son coup, mon petit bonhomme, on plante des carottes [...] »  
*Kaamelott, Livre V, 30 : La Supplique.*

Lorsqu'on arrive en thèse, on se retrouve légèrement désarçonné. On se retrouve dans le cas intermédiaire entre un étudiant, qui continue à apprendre chaque jour, et un apprenti chercheur qui est au fur et à mesure spécialiste d'un sujet spécifique. Les personnes qui nous entourent (et même nous-mêmes) ont parfois du mal à comprendre ce statut, et je ne parle même pas des administrations (hors université) pour lesquelles on rentre dans aucune case. Heureusement, pour venir à bout du sujet, on est entouré d'un nombre important de chercheurs, techniciens, ingénieurs ou personnels administratifs sans qui notre recherche ne pourrait avancer. Il est difficile de faire une liste exhaustive des personnes ayant contribué, directement à indirectement, à ma recherche. En plus de ces personnes, il existe aussi tous les autres doctorants, avec lesquels on partage toutes les expériences de la thèse (bonnes ou mauvaises). Mais il y a aussi la famille et les amis en dehors du laboratoire qui participent de près ou de loin à la bonne conduite de la thèse. Alors, allons-y pour la partie la plus lue d'un manuscrit de thèse.

« C'était quand la dernière fois qu'on s'est retrouvés tous d'accord sur un truc !? »  
*Kaamelott, Livre IV, 20. Au service secret de Sa Majesté.*

Il est d'usage de commencer ses remerciements par ces encadrants, et je pense que c'est mérité. En effet, ce sont eux qui monte le projet permettant le financement, et qui assure le bon déroulement du travail. Tout d'abord, Benjamin Rondeau, Monsieur Opale de Nantes, qui a été présent tout le long de ce travail, même sur le terrain. Avec qui j'ai eu divers débats géologiques (autant sur le terrain que pendant la rédaction) qui ont permis de faire évoluer ce travail grâce à ces différences de point de vue. Il a aussi été là pour me motiver lors de quelques petits doutes, qui sont finalement intrinsèques à un travail de recherche. Ensuite viens Nicolas Mangold, Monsieur Mars de Nantes, moins présent sur les débuts, mais malgré tout disponible. J'ai été impressionné par la vision globale qu'il a des travaux de recherche, même hors de son domaine. Je le remercie pour ces multiples conseils, toujours aussi rapides que pertinents.

« Sire, on en a déjà parlé de la pierre ! Je peux pas monter une pierre d'une toise et demie dans un escalier à colimaçon ! Je ne suis pas magicien moi. »  
*Kaamelott, Livre I, 3 : La table de Breccan.*

Pour faire des analyses, il est souvent essentiel de préparer les échantillons. Quand on a 40 lames pétrographiques à faire, ou des demandes spécifiques, on a la chance au laboratoire d'avoir des gens compétents : Hervé Loyer (à qui je souhaite une excellente retraite) et Laurent Lenta (qui reprend l'affaire). Je les remercie pour avoir fait des lames parfaites à partir d'un matériel poreux, parfois pulvérulent donc très difficile à travailler. En plus, ils ont développé un protocole de préparation avec un cahier des charges très exigeant. Et, après quelques essais, ils réussissent maintenant à faire des lames à faces parallèle polies d'opale de quelques centaines de microns d'épaisseur, une prouesse (ouai, ils sont parfois un peu magiciens). Et il y a aussi leur compréhension et leur gentillesse qui fait que l'on ne passe pas les voir seulement quand on a quelque chose à leur demander.

« Attendez, attendez ... la fois où vous êtes parti 3 mois c'était pour ça ? »  
*Kaamelott, Livre I, 54. Le Lac de l'Ombre*

Je remercie également GEMOA et OPALINDA, représentées par le spirituel Francesco Mazzero, le sportif Thomas Cenki et le grand manitou Eyassu Bekele qui ont organisé les missions en Ethiopie. Le financement, la logistique, la connaissance du terrain et l'exportation des échantillons sont les choses essentielles que nous a apportées cette collaboration. De plus, le géologue Dereje Ayalew, spécialiste de la géologie en Ethiopie, nous a permis d'avoir les (multiples) autorisations pour aller sur le terrain, et ramener les échantillons.

« Franchement, une potion pour faire pisser bleu, ça presse forcément la minute ? »  
*Kaamelott, Livre II, 21 : Les Misanthropes.*

Je remercie Carole La, notre ingénieur de chimie, qui a toujours trouvé un moment pour m'aider avec enthousiasme (diverses attaques acides, expériences de chauffage ...), et sans laquelle je n'aurais pas pu faire de l'ICP-MS-LA. Dans le laboratoire, on a aussi la chance d'avoir un homme de la situation pour tout ce qui touche à la spectroscopie ou aux expériences associées : Erwan Le Menn. Sans lui, pas de FTIR ou de Raman qui marchent aussi bien, pas de construction de pièces spécifiques (comme la cellule scellée que vous découvrirez en chapitre 4) ni d'idées pour améliorer significativement les résultats. Je remercie également Anne Alexandre, Corinne Sonzogni et Martine Couapel qui ont permis de faire les analyses isotopiques en oxygène sur nos opales au CEREGE.

« Des chefs de guerre, il y en a de toutes sortes. Des bons, des mauvais, des pleines cagettes, il y en a. Mais une fois de temps en temps, il en sort un. Exceptionnel. Un héros. Une légende. Des chefs comme ça, il y en a presque jamais. Mais tu sais ce qu'ils ont tous en commun ? Tu sais ce que c'est, leur pouvoir secret ? Ils ne se battent que pour la dignité des faibles. »  
*Kaamelott, Livre VI, 6 : Nuptiae.*

Je remercie également les personnes de mon jury, dont la plupart que je connaissais avant qu'il ne juge ce travail. Tout d'abord, Monsieur le Président, Emmanuel Fritsch. Son humour aussi bariolé que certaines de ces chemises cache un homme ayant une érudition impressionnante. Parlez-lui d'une gemme, et il vous sortira qu'il a lu en XXXX année un article parlant de sa couleur, de ses traitements ou autres. Mon estime pour lui n'a fait qu'augmenter depuis que j'ai suivi ces cours de DUG. Ensuite, Bertrand Devouard, un homme qui a une pertinence géologique et une vision poussée de la minéralogie et des méthodes de caractérisation. Il y a également Eloïse Gaillou, ancienne thésarde nantaise sur l'opale et qui, juste quelques années après sa soutenance, se voit juger un travail dans la même ville et sur le matériel (Nantes, capitale de l'opale ?). Puis, Sabine Petit, que je n'ai pas malheureusement pas eu le temps de beaucoup connaître mais qui a participé au questionnement pertinent de ce travail. Tout ce manuscrit s'est amplement amélioré grâce à leurs remarques.

« Ah bah c'est sûr qu'il n'est pas Jo l'Ringolo. »  
*Kaamelott, Livre I, Le fléau de Dieu.*

Je tiens aussi à remercier Yann Morizet, avec qui les quelques discussions spectroscopiques ont permis d'étoffer la discussion sur ce thème. Je remercie également Paul thomas qui m'a aidé à comprendre certaines analyses (notamment les ATG) sur mes opales. Il y a également les personnes qui m'ont aidé dans les enseignements. Le président de ce département, Christophe Monnier, qui a géré les heures et leur répartition pendant mes deux ans de monitorat, et qui passait régulièrement dans mon bureau pour parler de divers sujets. Maintenant, ce sera sûrement lui qui fera la fermeture de notre bâtiment. Il y a aussi Véronique Ansan, Anne Gaudin, Benjamin Rondeau (déjà remercier en tant que directeur mais bon), Elsa Cariou, Christèle Guivel, et il y en a sûrement que j'oublie.

« La neige qui poudroie dans la solitude de notre enfance. Qu'est ce que vous dites de ça ? »

*Kaamelott, Livre III, Le Tourment III.*

Maintenant que les gens qui ont participé de façon directe à ma vie professionnelle *sensu stricto* sont remerciés (modulo des oublis), passons aux restes du monde. Tout d'abord, je remercie ma famille, et particulièrement mes parents et mon frère qui ont toujours su me soutenir dans les projets dans lesquels je me lançais. Il y a également tous les autres (cousins, oncles, tantes, ...) qui se sont toujours intéressés à ce que je faisais.

« Je préviens monsieur et madame que s'ils ont dans l'idée de remplacer leur hypothétique progéniture par des groupes d'amis dans le style de celui-ci, en ce qui me concerne, y a d'la démission dans l'air. »

*Kaamelott, Livre VI, 6 : Nuptiae.*

Aussi, dans cette aventure de thèse, qui comprend des hauts et des bas, j'ai eu la chance d'être dans une promotion de doctorants importante et soudée. Et oui, 9 doctorants dans notre promotion, sans compter ceux des années suivantes et précédentes ont permis de mieux supporter les bas de ce parcours.

« J'pensais à une chose, en toute amitié, un gros pain dans votre tête, ça serait de nature à vous convenir ? »

*Kaamelott, Livre VI, 6 : Nuptiae.*

Pour commencer, mes collègues de bureau : Maïwenn Lothodé et Geoffrey Aertgeerts. Dans le bureau, ça a souvent été la bataille, une arbalète faite de crayons et d'élastique a même été élaborée, c'est pour vous dire la violence qui régnait dans ce bureau. Mais il y a aussi eu de grandes discussions, autant scientifiques que personnelles. Discussions souvent ponctuées de doigts d'honneur geoffreyiens et du rire maïwennien. En bref, sans raconter tout ce qui s'est passé dans ce bureau (ou cave selon les définitions de chacun), sans eux, la thèse aurait été beaucoup, beaucoup moins fun.

« Allez pas vous faire un claquage ! »

*Kaamelott, Livre IV.*

Et il n'y a pas que les co-bureaux qui compte, il y a aussi les co-bâtiments. Durant trois ans, Marion Nachon a occupé le bureau adjacent. Une des rares du bâtiment qui restait parfois aussi tard, et souvent plus tard, pour travailler. Si à partir de 19h, il était possible d'entendre du Muse dans le bâtiment, c'est grâce à elle. Elle nous rejoignait aussi parfois dans notre bureau pour participer à nos discussions animées. Bien que ses envies de sortir soient toujours en décalé par rapport aux autres, il n'était pas rare de se retrouver devant une bière après quelques heures de discussions. En plus d'elle, qui a occupé le bureau durant les 3 ans que j'ai passé ici, il y avait régulièrement quelqu'un. D'abord, ce fut son grand frère de thèse, Erwin Dehouck, celui qui nous a initié à l'art du Touch' (on y reviendra). Celui qui rédigeait sa thèse pendant que je débute mon doctorat. Il me conseillait de profiter activement de ma première année, et ce n'est qu'arriver à ma période de rédaction que j'ai compris pourquoi.

« Si c'est pour entendre glousser tout l'après-midi, j'ai plus vite fait d'aller filer des graines aux poules ! »

*Kaamelott, Livre III.*

Ensuite, après une période de solitude, Marion fut rejoint par Laetitia Le Deit. Il était simple pour nous de savoir quand l'une et l'autre étaient dans leur bureau, comme on en riait avec mes co-bureaux, bah, ça caquète. Laetitia, que j'aimais charrier par son grand âge, et qui a toujours été volontaire pour m'aider à comprendre la problématique martienne. Ses conseils bibliographiques, ces images haute-résolution et son aide toujours précieuse a permis d'étoffer significativement les parties martiennes de ce manuscrit.



« Eh ben là, pas un bruit, pas un mouvement, tout dans le furtif. Vous avez glissé du pageot comme un pet sur une plaque de verglas ! »

*Kaamelott, Livre III, 2 : La Casette II.*

Passons de l'autre côté du labo, dans le couloir propice aux courses de chaises de bureau. Commençons par le début du couloir. Clémence Herny, rencontré sous les douches en M1, co-anniversaire, et toujours à la pointe de la mode parisienne ; elle m'a accompagné dans les galères engrangées par l'École Centrale, mais également pour fêter notre anniversaire dans le désormais célèbre Sur-Mesure (que je remercie au passage ; il ne faut pas oublier notre grand Dédé non plus). Dans ce bureau, il y a également la furtive Nadia Marounina. Toujours assez discrète dans ces sorties et avec laquelle on partage notre passion des séries US. Dans ce bureau, ce sont également établi Olivier Bollengier (le métalleux au grand cœur, qui m'a souvent aidé avec mes premiers pas au FTIR) et Marion Rivoal (la chimiste enthousiaste), sans oublier Livia.

« Bah ça va, je petite pas souvent ! »

*Kaamelott, Livre II, 28 : L'ivresse.*

Quelques mètres plus loin, un bureau de fêtards. Jassin Petersen, notre sportif fêtard, qui a fait tous les sport que je peux imaginer (du surf au palet vendéen ; oui, c'est un sport) et qui est toujours prêts pour une petite bière pour se réhydrater. Et Filipe Terra-Nova, notre fêtard à la philosophie de vie bien huilée. Un mec qui peut tenir jusqu'au bout de la nuit au Dynamo et bosser dès 9h le lendemain (jusqu'à 20h). Une vraie puissance de fête et de travail.

« Y'a plusieurs personnes qui sont passées par votre siège là, et been, le tout premier, je crois qu'il s'appelait... Carburé, ça fait vachement longtemps qu'on l'a pas vu. Moi, je serais vous, je lancerais des recherches. »

*Kaamelott, Livre V, 42 : Le Destitué.*

Après, il y a un bureau qui a beaucoup connu de changement. Tout d'abord occupé par Joana Oliveira (Maman Joana, notre première portugaise), accompagnée de Patrick Thollot (frère de thèse d'Erwin aux références cinématographiques classico-américaine qui a commencé à regarder la tête de la silice martienne) et Julien Monteux. Puis est venu François Civet (seul homme du labo à rivaliser avec mes T-shirt), un bref passage d'Elodie Brothelande (une anarchiste allergique au café), puis Marion Massé (la martienne des glaces). Et enfin, petit dernier de la bande, Jonas l'Haridon (le musicos geek, à qui je souhaite une excellente poursuite de thèse).

« Euh, juste une chose... Manquez encore une seule fois de respect au futur roi de Bretagne, et je vous coupe les boules ! Ca vous fera une jolie petite sacoche pour ranger vos dés à coudre. »

*Kaamelott, Livre VI, 6 : Nuptiae.*

Juste à côté, le dernier bureau avant la porte, c'est Alice Hazotte et Phillipe Cance (coach de Touch' 2<sup>ème</sup> du nom) qui l'occupait. Alice, un tempérament pas piqué des hannetons, un Bescherelle dans la tête, et excellente danseuse. Je la remercie pour ces longues discussions de l'après-midi en début de thèse, mais également pour sa franchise. Et je n'oublie pas Francesco Salese, notre italien à l'accent rempli de Soleil, et au sens de la communication digne des plus grandes multinationales. Et Phillipe, notre sage amateur de whisky et de Go qui connaît d'excellente adresse pour acheter de bons produits, mais également de bon jeu de société. Merci à lui d'avoir maintenu le Touch' au labo, ainsi pour m'avoir fait découvrir du bon whisky. Une petite dernière a passé quelques mois dans ce bureau, une italienne du nom de Tatu, alias Constanza (vous pouvez l'appeler cocotte aussi).

« Bon j'suis rentré dans une rengaine, j'me rends plus compte... Mais, de l'extérieur, ça fait couple harmonieux ou pas ? »

*Kaamelott, livre V.*

En face, un bureau où on peut mettre 15 thésards sans que ça touche les bords. Dans ce bureau, une deuxième portugaise (on va finir par faire un élevage) avec un taux de râlement qui ferait pâlir les Français : Diana Saturnino. Je la remercie pour avoir supporté mes innombrables vannes sur son pays et ses habitants ainsi que de m'avoir soutenu pendant toute la rédaction et la soutenance.

« Non, moi j'crois qu'il faut qu'vous arrêtiez d'essayer d'dire des trucs. Ça vous fatigue, déjà, et pour les autres, vous vous rendez pas compte de c'que c'est. Moi quand vous faites ça, ça me fout une angoisse... j'pourrais vous tuer, j'crois. De chagrin, hein ! J'vous jure c'est pas bien. Il faut plus que vous parliez avec des gens. »

*Kaamelott, Livre I, Tel un chevalier.*

Dans ce bureau, il y aussi notre rythmiste officielle, notre blagueur invétéré, bref, Ianis Gaudot. Merci à toi pour ta vision positive des choses, ton sens du rire en toute circonstance, et surtout, pour tous ces moments de fous rires au moment où tout le monde en avait besoin. Et surtout, continues ton initiation à Kaamelott, tu y es presque. Il faut compter aussi sur Fanny, sa compagne, aussi blagueuse, mais plus incisive et qui a intégré l'équipe de Touch' du LPG (la première extérieure de la fac).

« Seigneur Bohort, pouvons-nous nous retirer afin d'aller prendre notre goûter ? »

*Kaamelott, Livre II, 24 : Les Tuteurs.*

Après cette porte qui nous séparait des chimistes il y a quelques années, il y a maintenant des bureaux de LPGNiens. Un bureau de notre rappeur à la culture américaine Antoine Ba. Le seul mec qui, en te complimentant, te donne l'impression de t'engueuler. Il y a aussi Dorine Bouquet dans ce bureau initialement (ouai, car elle est devenu une réfugiée dans un bureau plus vaste). Notre réunionnaise au sens du rythme inégalé, notre horloge avachie, et désirant tout autant que moi un Croquemou.

« Mouais. Méfiez-vous des cons. Y en a qui vont beaucoup plus loin qu'on ne pense ! »

*Kaamelott, Livre II, 98 : Excalibur et le Destin.*

Puis voilà le bureau du Duo infernal. Méric Haugmard, notre barbu officiel, notre philosophe gauchiste, notre sismologue boulanger, notre porte-parole gueulard, notre campagnard citadin et il y aurait tant de chose à rajouter. Bref, le premier avec lequel j'ai fait des blagues astieriennes. Je le remercie pour ses réflexions scientifiques pertinentes, sa philosophie de vie basée sur la solidarité et pour nous avoir motivés à reprendre l'ASTN. Il ne faut pas oublier sa compagne, Méluche (Merluchon ou plus sobrement Mélissa), notre maîtresse d'école à tous et secrétaire du barbu, dont la gentillesse n'a d'égal que son altruisme. Et la deuxième partie de ce Duo infernal : Mélanie Douarin, notre spécialiste de coraux (d'eaux froides, pas de bol) maintenant reconvertie, notre jauge de démotivation, et notre changeuse de sujet (inventeuse de l'incontournable Douarinade). Toujours souriante, et bien au fait des problèmes rencontrés en recherche, elle a permis de relativiser les revers.

« L'adjectif qui me correspond le mieux, c'est : le plancton. »

*Kaamelott, Livre VI, 7 : Arturus Rex.*

Tout au bout, on trouve notre souriante sportive voyageuse à l'accent sudiste : Anaïs Schmitt. Accompagnée par Camilo Ruiz, notre colombien spécialiste du bénitier.

« Enfin essayez quand même de garder un œil sur l'arbitrage, sinon ça va être un beau bordel ! »  
*Kaamelott, Livre II, 54: The Game.*

Et enfin, je remercie ceux qui ont participé aux séances de Touch' hebdomadaires, qui a permis de s'aérer la tête : Susan Conway (The Coach), Thomas Cornet (notre Titan), Marine Gourronc (notre bavarde), Thibault Fougeroux (notre parisien), Mélanie Drilleau (notre sismologue bouclée), Katerina Sladkova (notre tchèque), Sylvain Philippe (notre musculation man ou légoman 1), Tristan Dequaire (notre pile électrique ou légoman 2) et nos deux physiciens Romain Guyard et Alexis Bloch et il y en a sûrement d'oublier ...

« MAIS ARRETEZ J'ARRETE PAS DE RETROUVER DES PTITES BOULETTES DE CACA PARTOUT ! Me prenez pas pour un con, sans blague, c'était une bergerie ici ? »  
*Kaamelott, Livre IV, 22 : Seigneur Caius.*

Hors du laboratoire, il y aussi eu des gens qui ont suivi de loin cette thèse, et certains parmi eux, il y en a même qui l'ont relu. Leur enthousiasme et leur soutien m'ont permis de m'extirper de certains bas qu'implique la thèse et de relativiser en dehors du laboratoire. Toute une bande de gens, de bords divers, sur lesquels on peut compter (soit pour faire la fête, soit pour plus sérieux). Je veux parler de Thomas, Benoît, Glen, Julie, Romain, Melou, Amandine, Romain (ouai, il y en a deux), Robin, Nano, Cha, Wanou, Oriane, Gaëtan, Simon, Raphy ...

Je vous remercie tous soit pour votre aide dans le travail, soit pour les rires et les soirées qui permettent de s'en échapper, soit encore pour votre soutien indéfectible.

Et en dernier, je remercie Alexandre Astier, dont je suis un grand fan, et dont son œuvre humoristique *Kaamelott* (dont vous avez peut-être entendu parlé) m'a permis de m'isoler de la vie trépidante et bruyante du laboratoire.

Et vous qui lisez, ne vous arrêtez pas en si bon chemin ...





# Table des matières

REMERCIEMENTS .....	III
TABLE DES MATIÈRES.....	XI
INTRODUCTION .....	3

## CHAPITRE PREMIER

LA SILICE ; STRUCTURE ET GÉOLOGIE .....	9
<b>I- Les différents types de silice mal cristallisée.....</b>	<b>11</b>
1°) Les silices cryptocristallines.....	11
a) <i>La mogánite</i> .....	11
b) <i>Les calcédoines</i> .....	11
2°) Les opales .....	13
<b>II- Classifications des opales .....</b>	<b>13</b>
1°) Classification descriptive .....	13
a) <i>Couleur dans la masse</i> .....	14
b) <i>Jeux de couleurs</i> .....	15
2°) Classification structurale .....	17
a) <i>Opales-A</i> .....	17
i) opale-A <sub>N</sub> .....	17
ii) opale-A <sub>G</sub> .....	19
b) <i>Opale-CT</i> .....	20
3°) Classification pétrographique.....	23
<b>III- Genèse des silices mal cristallisées .....</b>	<b>24</b>
1°) Processus général de formation.....	24
2°) Processus géologiques .....	26
a) <i>Hydrothermalisme</i> .....	26
b) <i>Altération météorique</i> .....	28
c) <i>Biogénique</i> .....	32
d) <i>Transformations diagénétiques</i> .....	33
<b>IV- La silice martienne .....</b>	<b>34</b>
1°) Méthodes de détection.....	34
2°) Gisements de silice martiens .....	35

## CHAPITRE DEUXIÈME

MÉTHODES ANALYTIQUES POUR L'ÉTUDE DE LA SILICE ET DE SA  
FORMATION .....41**I- Méthodes d'analyses pétrologiques .....43**

1°)	Microscopie optique.....	43
a)	<i>Microscopie optique à lumière polarisée (MOLP).....</i>	43
i )	Principe.....	43
ii )	Instruments utilisés.....	43
b)	<i>Loupe binoculaire.....</i>	43
i )	Principe.....	43
ii )	Instruments utilisés.....	43
2°)	Spectroscopie de diffusion Raman.....	44
a)	<i>Principe.....</i>	44
b)	<i>Mesures.....</i>	45
c)	<i>Instruments utilisés.....</i>	45
3°)	Microscopie électronique à balayage.....	46
a)	<i>Principe.....</i>	46
i )	Microscopie en électrons secondaires.....	46
ii )	Microscopie en électrons rétrodiffusés.....	47
b)	<i>Mesures.....</i>	47
c)	<i>Instruments utilisés.....</i>	47

**II- Méthodes d'analyses chimiques.....48**

1°)	Microanalyse X.....	48
a)	<i>Principe.....</i>	48
b)	<i>Analyse dispersive en énergie (EDS : Energy Dispersive x-ray Spectroscopy).....</i>	49
i )	Mesures.....	49
ii )	Instruments utilisés.....	49
c)	<i>Microsonde électronique : Spectrométrie par dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectrometry).....</i>	50
i )	Mesures.....	50
ii )	Instruments utilisés.....	50
2°)	Spectrométrie à torche plasma.....	51
a)	<i>Principe.....</i>	51
b)	<i>Spectrométrie de masse.....</i>	51
i )	Mesures.....	51
ii )	Instruments utilisés.....	52
3°)	Analyse isotopique de l'oxygène sur la silice.....	53
a)	<i>Principe.....</i>	53
i )	Expression de la thermo-dépendance du fractionnement.....	53
b)	<i>Mesure.....</i>	54
c)	<i>Instruments utilisés.....</i>	55

**III- Méthodes d'analyse de fluides dans les silices .....56**

1°)	Analyse Thermo-gravimétrique (ATG).....	56
a)	<i>Principe</i> .....	56
b)	<i>Mesures</i> .....	57
c)	<i>Instrument utilisés</i> .....	57
2°)	Spectrométrie d'absorption infrarouge.....	58
a)	<i>Principe</i> .....	58
b)	<i>Mesures</i> .....	58
c)	<i>Instrument utilisé</i> .....	59
<b>IV-</b>	<b>Résumé des méthodes et de leur intérêt .....</b>	<b>60</b>
<b>CHAPITRE TROISIÈME</b>		
<b>GISEMENT DE WEGEL TENA, ÉTHIOPIE : CAS DE CONCENTRATION DE SILICE À GRANDE ÉCHELLE .....</b>		
		<b>65</b>
<b>I-</b>	<b>Introduction : les opales de Wegel Tena .....</b>	<b>67</b>
<b>II-</b>	<b>Wegel Tena ; province du Wollo.....</b>	<b>68</b>
1°)	Contexte régional .....	68
a)	<i>Contexte géographique</i> .....	68
b)	<i>Contexte géologique</i> .....	69
2°)	Mines principales .....	73
a)	<i>Généralités</i> .....	73
b)	<i>Descriptions</i> .....	75
i )	Koke Wena .....	75
ii )	Gelbate .....	82
iii )	Dima .....	93
iv )	Minch .....	99
v )	Alehuwat .....	106
vi )	Timkete Bahir.....	109
vii )	Zone de Nech Gedel .....	116
c)	<i>Observations globales</i> .....	121
i )	Pétrologie des strates opalifères .....	121
ii )	Pétrologie spécifique aux couches opalifères.....	121
iii )	Paléontologie.....	126
3°)	Géochimie des opales .....	128
a)	<i>Éléments mineurs et trace</i> .....	128
i )	Echantillons.....	128
ii )	Analyses .....	128
iii )	Résultats .....	129
iv )	Discussion .....	134
b)	<i>Analyse isotopique de l'oxygène</i> .....	136
i )	Analyse.....	136
ii )	Résultats .....	136
iii )	Discussion .....	136
4°)	Reconstitution de l'histoire géologique.....	139



a)	<i>Mise en place des roches</i> .....	139
b)	<i>Origine des zéolites</i> .....	139
c)	<i>Opale : pédogénèse ou diagenèse ?</i> .....	141
i )	Opales diagénétiques .....	141
ii )	Opales pédogénétiques .....	141
d)	<i>Processus répétitif</i> .....	142
5°)	<i>Tirtriya : un cas particulier</i> .....	143
a)	<i>Description du site</i> .....	143
i )	Strate supérieure .....	144
ii )	Strate opalifère.....	144
iii )	Basalte andésitique vésiculaire .....	146
b)	<i>Géochimie</i> .....	149
i )	Corrélations .....	149
c)	<i>Une histoire particulière</i> .....	152
<b>III-</b>	<b>Gîtologie de l'opale éthiopienne</b> .....	<b>154</b>
1°)	Conclusion .....	154
2°)	Perspectives.....	157
<b>CHAPITRE QUATRIÈME</b>		
<b>COMPORTEMENT DE L'EAU DANS LA SILICE</b> .....		<b>161</b>
<b>I-</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>163</b>
<b>II-</b>	<b>Signature infrarouge de l'hydratation des silices</b> .....	<b>165</b>
Near Infrared signature of opal and chalcedony as a proxy for their conditions of formation.....		165
I-	<i>Introduction</i> .....	166
II-	<i>Methods</i> .....	168
1.	Sample preparation .....	168
2.	Instruments .....	168
3.	Data processing .....	169
III-	<i>Sample's geographic and geologic origin</i> .....	170
IV-	<i>Infrared signatures of water species in opals</i> .....	174
V-	<i>Results</i> .....	174
1.	The Concavity Ratio Criterion (CRC).....	174
2.	Gaussian convolution of NIR bands .....	177
3.	Water content in opal and chalcedony .....	179
VI-	<i>Discussion</i> .....	180
1.	Attribution of Gaussian function deconvolution .....	180
2.	Relationship between structure and band morphology .....	181
3.	Spectral signification of the CRC (Concavity Ratio Criterion).....	182
4.	Relationship between geological environment and infrared bands .....	182
VII-	<i>Implications</i> .....	184
VIII-	<i>Acknowledgement</i> .....	184
1°)	Compléments sur l'article .....	185

a)	<i>Méthodes : Traitements numériques des spectres</i> .....	185
i )	Correction de l'épaisseur.....	185
b)	<i>Résultats : relation du CRC avec l'épaisseur de l'échantillon</i> .....	187
<b>III-</b>	<b>Evolution de l'hydratation des silices avec la température</b> .....	<b>188</b>
1°)	Protocole expérimental.....	189
a)	<i>Variations du coefficient d'absorption de l'eau avec la T°</i> .....	189
b)	<i>Elaboration d'une cellule scellée</i> .....	189
c)	<i>Chauffage sous flux ou en atmosphère ?</i> .....	190
d)	<i>Températures des paliers</i> .....	190
e)	<i>Temps de chauffage</i> .....	190
2°)	Résultats .....	192
a)	<i>Evolution de la position du maximum apparent</i> .....	192
b)	<i>Evolution des aires</i> .....	195
i )	Bande à 4500 cm <sup>-1</sup> .....	195
ii )	Bande à 5200 cm <sup>-1</sup> .....	196
c)	<i>Evolution de la forme des bandes</i> .....	199
i )	Bande à 4500 cm <sup>-1</sup> .....	199
ii )	Bande à 5200 cm <sup>-1</sup> .....	200
3°)	Résultats préliminaires de traitement hydrothermal.....	202
a)	<i>Protocole</i> .....	202
b)	<i>Résultats</i> .....	203
i )	Aires des bandes 4500 cm <sup>-1</sup> et 5200 cm <sup>-1</sup> .....	203
ii )	Position du maximum apparent à 5200 cm <sup>-1</sup> .....	203
iii )	CRC.....	203
c)	<i>Conclusion</i> .....	203
<b>IV-</b>	<b>Discussion</b> .....	<b>205</b>
1°)	Comportement des types d'eau dans les silices.....	205
a)	<i>Groupements silanols</i> .....	205
b)	<i>Eau moléculaire</i> .....	206
2°)	Influence du chauffage sur les critères spectraux.....	209
a)	<i>Aires des bandes d'hydratation</i> .....	209
b)	<i>Position du maximum apparent</i> .....	209
c)	<i>Concavity Ratio Criterion (CRC)</i> .....	210
3°)	Influence de la pression .....	210
4°)	Influence des impuretés chimiques .....	211
5°)	Applications géologiques .....	211
a)	<i>Chauffage postérieur</i> .....	211
b)	<i>Transformations diagénétiques</i> .....	212
<b>V-</b>	<b>Conclusion et perspectives</b> .....	<b>213</b>

## CHAPITRE CINQUIÈME

DISCUSSION GÉNÉRALE .....	217
<b>I- Classification génétique des opales.....</b>	<b>219</b>
1°) Déconnection entre la structure de l'opale et la roche hôte .....	219
2°) Déconnection entre encaissant et processus de genèse.....	219
a) <i>Opales australiennes</i> .....	220
b) <i>Opales mexicaines</i> .....	220
c) <i>Opales brésiliennes</i> .....	221
d) <i>Opales nord-américaines</i> .....	221
e) <i>Opales de Wegel Tena</i> .....	222
3°) Proposition de classification génétique.....	222
a) <i>Hydrothermalisme</i> .....	223
b) <i>Altération météorique</i> .....	223
i ) Pédogenèse .....	224
c) <i>Processus biogénique</i> .....	224
d) <i>Classification proposée</i> .....	224
4°) Structure et processus de genèse .....	225
5°) Comment déterminer le processus de genèse ?.....	226
a) <i>Concavity Ratio Criterion (CRC)</i> .....	226
6°) Transformation secondaire par diagenèse .....	226
<b>II- Détectabilité de silice martienne .....</b>	<b>228</b>
1°) Détections orbitales.....	228
a) <i>Spectro-imageurs</i> .....	228
i ) Proche infrarouge .....	228
ii ) Moyen et lointain infrarouge .....	229
b) <i>Limite de l'instrumentation</i> .....	229
c) <i>Librairie spectrale</i> .....	230
d) <i>Applications de critères spectraux</i> .....	231
i ) Détectabilité instrumentale .....	231
1. Résolution spectrale.....	231
ii ) Couplage de méthodes.....	233
2°) <i>Analyses in-situ</i> .....	234
a) <i>Spectro-imagerie</i> .....	234
b) <i>Autres instruments embarqués</i> .....	234
c) <i>Futures missions</i> .....	235
i ) ExoMars .....	235
ii ) Mars2020 .....	235
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	241
BIBLIOGRAPHIE .....	247
ANNEXES.....	278

<b>I-</b>	<b>Colonne lithostratigraphique de la partie acide du plateau de Wegel Tena.....</b>	<b>278</b>
<b>II-</b>	<b>Article Géochronique : Rondeau et al. 2013 .....</b>	<b>280</b>



# Introduction

La silice, l'un des constituants majeurs des planètes telluriques, est rarement trouvée sous sa forme pure. Dans ce cas, la silice forme une large famille de minéraux. Ces minéraux sont tous composés d'une même brique élémentaire : le tétraèdre de silice (pyramide à base triangulaire avec en son centre, un atome de silicium, et un atome d'oxygène à chaque sommet). En fonction de l'agencement de ces tétraèdres les uns par rapport aux autres, il est possible d'avoir une quantité de variété minérale, appelée polymorphes de silice. Il existe des polymorphes cristallins, dont les tétraèdres forment une structure ordonnée. Parmi ces polymorphes, le quartz est le plus commun (et connu), mais il existe d'autres polymorphes cristallins comme la coésite ou la stishovite. Il existe également des variétés où ces briques élémentaires sont disposées aléatoirement les unes par rapport aux autres, ou avec une structure ordonnée à une échelle trop réduite pour être visible sous microscope optique, ce sont les variétés amorphes. Parmi eux, il existe la famille des opales, un minéral utilisé depuis des siècles pour son côté esthétique. L'intérêt gemmologique de ces opales a mené à les classer selon divers critères, comme la présence de jeux de couleur, ou la nature de la roche encaissante. Il existe également des variétés cryptocristallines ; intermédiaire entre amorphe et cristallin (notamment la mogánite ou la calcédoine, principal composant du silex).

Les polymorphes cristallins possèdent un champ de stabilité bien défini. En effet, leurs propriétés thermodynamiques leur permettent d'exister dans des gammes de pression et température précises (Figure 0-1). Le quartz possède un champ de stabilité allant des conditions de surface jusqu'à 2 GPa (à température ambiante) et 900°C (à pression de surface). À des pressions plus élevées, c'est la coésite qui est le plus stable. Puis, la stishovite est stable pour des pressions plus élevées. Les polymorphes comme la tridymite et la cristobalite sont les polymorphes de haute température et basse pression. La détermination des champs de stabilité permet de contraindre efficacement leur environnement de genèse bien qu'elles puissent être retrouvées en dehors de leur champ de stabilité. En effet, un changement brusque des conditions ne permet pas une transition de phase (de la même manière qu'un glaçon subsiste dans de l'eau plus chaude).

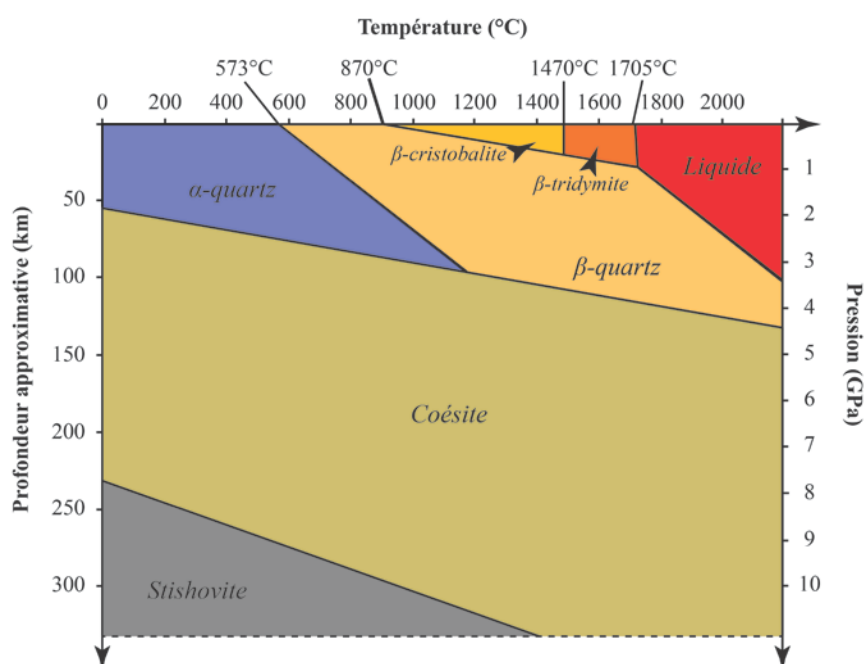


Figure 0-1 : Diagramme de phase des polymorphes de la silice (données issues de Rykart, 1995; Wenk et Bulakh, 2004).

Les variétés amorphes et cryptocristallines de la silice se forment sous divers processus. Leurs propriétés cristallochimiques ne définissent pas précisément un champ de stabilité thermodynamique. Leurs genèses, ne pouvant donc être restreintes à des gammes de pression et température précises, sont encore fortement débattues. Dans tous les cas, la formation de tous ces polymorphes nécessitent la présence de fluides, généralement aqueux. Dans des contextes volcaniques, le passage de fluides à haute température dans des roches permet de précipiter des quantités de silice pure importantes (hydrothermalisme : les geysers peuvent contenir, sur leurs bords, des quantités importantes d'opale). L'altération des roches par les agents atmosphériques peut également relâcher la silice contenue dans les minéraux, pour ainsi pouvoir précipiter sous une forme pure. Les plus gros producteurs de silice amorphe sur Terre restent les êtres unicellulaires. Chaque année, des centaines de millions de tonnes sont ainsi produits et déposés dans le fond des océans. Les polymorphes cristallins et les variétés cryptocristallines peuvent subsister durant les temps géologique et préserver des indications environnementales. Par exemple, les cherts précambriens ont préservé des fossiles datant du début de l'apparition de la vie. De plus, ils ont enregistré les propriétés chimiques de l'eau dont ils sont issus et ils ont conservés ces informations à travers les temps géologiques.

La silice, en tant qu'oxyde, est le constituant principal des planètes telluriques (or noyaux). En effet, le manteau et la croûte de Mercure, Venus, la Terre et Mars se composent principalement de silice (entre 32 et 48 % poids pour Mercure ; Morgan et Anders 1980; Goettel 1988 ;  $\approx$  50 % poids pour Vénus ; Morgan et Anders 1980 ; entre 45 et 50 % poids pour la Terre; Morgan et Anders 1980; Anderson 1983; Hart et Zindler 1986; Ringwood 1991; McDonough et Sun 1995 ; et entre 37 et 45 % poids pour Mars ; Anderson 1972; Morgan et Anders 1980; Lodders et Fegley 1997; Taylor 2013). La silice est donc l'oxyde prépondérant des planètes telluriques.

À l'exception de la Terre, Mars est la seule planète qui montre une histoire contenant des épisodes d'activité hydrologique. Sur Mercure et la Lune, la surface ne montre aucunes traces d'une activité aqueuse quelconque. Sur Venus, le resurfaçage complet de la planète cache une grande partie de l'activité géologique ancienne. Mars possède des éléments morphologiques (réseaux de vallées) et minéralogiques (présence de minéraux hydratés) attestant d'une activité aqueuse dans son histoire. Les diverses missions américaines depuis les années 60 ont permis de contraindre la nature minéralogique et pétrologique de la surface martienne. Ces connaissances ont permis de prédire que l'altération aqueuse que Mars a connu a pu produire de la silice pure (McLennan, 2003). En 2008, grâce aux signatures infrarouges des sondes et rovers, de la silice a été identifiée à la surface de Mars. Cette silice possède de l'eau ainsi qu'une structure amorphe. Elle est désignée sous le terme « d'opaline silica ». Cette silice amorphe hydratée regroupe les variétés cryptocristallines et amorphes de la famille de la silice.

Sur Terre, la silice amorphe hydratée se trouve dans des contextes variés (hydrothermalisme, altération, biogénèse). Cependant, sur Mars, quelles informations cette silice peut-elle apporter sur le passé de Mars ?

Pour décrypter au mieux la géologie martienne, il existe plusieurs approches. Une première approche consiste à comparer les observations faites sur Mars avec des géologies terrestres similaires. Ces analogies, regroupées sous le terme de planétologie comparée, permettent de contraindre des processus qui ont eu lieu sur Terre pour former le type de morphologies et d'assemblages minéralogiques observés sur Mars. Une seconde approche repose sur l'analyse de la signature spectroscopique. Ces signatures peuvent enregistrer des informations sur l'environnement de genèse. Ce travail repose sur ces deux approches pour décrypter les indices que la silice peut apporter sur les conditions passées de Mars.

Ce travail de thèse est divisé en 5 chapitres. Le premier chapitre passe en revue les connaissances acquises sur les silices cryptocristallines et amorphes, ainsi que les différents processus menant à leurs formations. Le second chapitre présente les différentes méthodes qui ont été utilisées dans ce travail. Au chapitre trois, la géologie de l'important gisement d'opale de Wegel Tena (en Éthiopie) est décryptée

pour mieux comprendre le processus de genèse de silice à grande échelle. Le quatrième chapitre analyse précisément les signatures infrarouges utilisées pour la reconnaissance de la silice martienne. Enfin, le cinquième chapitre est une discussion sur les diverses classifications utilisées et sur les instruments de détection de la silice martienne et les informations qu'il est possible d'en tirer.





*« Expliquer toute la nature est une tâche trop ardue pour un seul homme ou une seule époque. Il est plus sage de faire peu en étant sûr de soi et laisser le reste à ceux qui viendront après, que présumer de tout sans être sûr de rien. »*

*Isaac Newton  
[De l'optique]*

## **Chapitre Premier**

# **La silice ; structure et géologie**



Le terme silice prend sa source de l'indo-européen (*s*)*kel* signifiant « couper », qui a également donné les termes latin de *silex* (« pierre dure »), *scalpo* (« graver ») et *sculpo* (« tailler, sculpter »), tous liés à l'idée de dureté élevée d'une matière minérale (qui a aujourd'hui gardé le nom de silex). Les avancées de la chimie, à la fin du XVIII<sup>ème</sup> et début du XIX<sup>ème</sup> siècle, a permis d'isoler les éléments de cette matière. D'abord tenté par Lavoisier (en 1789), c'est Sir Humphry Davy (en 1808) qui montre la présence d'un élément spécifique : le silicium (provenant de *silicis*, pluriel de *silex*, et *-um* désignant un métal). Le silicium a ensuite été classé parmi les métalloïdes (élément possédant des propriétés entre les métaux et les non-métaux) dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev. Chimiquement, le terme silice désigne aujourd'hui le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>).

Dans la plupart des cas, la silice est associée à d'autres oxydes (comme l'oxyde de magnésium et de fer) pour former les minéraux silicatés, composant une écrasante majorité des minéraux de la croûte terrestre (97 %). Pure, la silice peut prendre diverses formes. Ici sont détaillés les structures et la génèse des variétés cryptocristallines à amorphes.

## I- Les différents types de silice mal cristallisée

### 1°) Les silices cryptocristallines

#### a) La mogánite

La mogánite est une variété de silice qui a longtemps été débattu. Décrite dès le XIX<sup>ème</sup> sous le nom de lutécite par Michel-Lévy et Munier-Chalmas (1892), elle a d'abord été refusée comme nouvelle variété de silice en 1994 car il est difficile de la discriminer du quartz. En 1999, la mogánite a été acceptée comme variété officielle de silice par l'IMA (International Mineralogical Association). Sa structure est très proche du quartz, et elle peut être différencier de celui-ci par diffraction des rayons-X et spectroscopie Raman (Miehe et Graetsch, 1992; Kingma et al., 1994; Rodgers et Cressey, 2001; Heaney et al., 2007; Hardgrove et Rogers, 2013). Les études sur les propriétés thermodynamiques de cette variété ont montrées que celle-ci ne possédait pas de champ de stabilité (Petrovic et al., 1996; Gíslason et al., 1997; Hantsch et al., 2005). L'environnement de formation de la mogánite est encore mal connu, mais il semble associé à des environnements arides, ou par maturation de silice amorphe (Heaney 1995; Gíslason et al. 1997; Rodgers et Cressey 2001). Elle se retrouve également très fréquemment dans les quartz cristallins ou les calcédoines. Cependant, la détection de la mogánite par Raman (présence du pic à 501cm<sup>-1</sup>) est à interpréter avec précaution car elle est sujette à des interférences avec des bandes provenant de l'hydratation (Schmidt et al., 2012). Au vue du débat toujours en vigueur sur ces propriétés, la mogánite ne sera pas traitée dans le présent manuscrit.

#### b) Les calcédoines

La calcédoine est une forme de silice constituée de fibres de quartz- $\alpha$  de 50 – 100 nm de diamètre (Michel-Lévy et Munier-Chalmas, 1892; Miehe et al., 1984; Flörke et al., 1991; Graetsch, 1994; Cady et al., 1998; Schmidt et al., 2013). De fait, la calcédoine possède des signatures Raman identique à celle du quartz (Kingma et al., 1994 ; Figure I-1). Cette famille contient plusieurs types de silice cryptocristalline en fonction de la position relative de l'axe de la fibre et de l'axe *c* du minéral. Si l'axe *c* est perpendiculaire à l'axe de fibre, il est question de « length-fast chalcedony » (CH<sub>LF</sub> : grossièrement « calcédoine à longueur rapide » ; en effet, dans ce cas, l'indice de réfraction le plus bas du quartz se retrouve sur l'axe de la fibre, la lumière polarisée selon cet axe voyage donc plus rapidement). Par conséquent, quand l'axe *c* est parallèle à l'allongement de la fibre, il est d'usage de parler de « length-slow chalcedony » (CH<sub>LS</sub> : « calcédoine à longueur lente » ou quartzine ; Michel-Lévy et Munier-

Chalmas 1892; Flörke et al. 1991; Schmidt et al. 2013). Dans la suite de ce manuscrit, il sera seulement question de calcédoine sans faire cette distinction.

La calcédoine peut également contenir jusqu'à 2% poids en eau (Flörke et al., 1982). L'eau est incorporée sous sa forme moléculaire ( $H_2O$ ) ainsi que sous forme de silanols ( $Si-O-H$ ). Les espaces entre les fibres sont tapissés de groupements silanols, et si ces espaces sont plus grands, l'eau moléculaire peut s'y incorporer (Flörke et al. 1982; Graetsch et al. 1985; Fukuda et Nakashima 2008; Schmidt et Fröhlich 2011 ; Figure I-1).

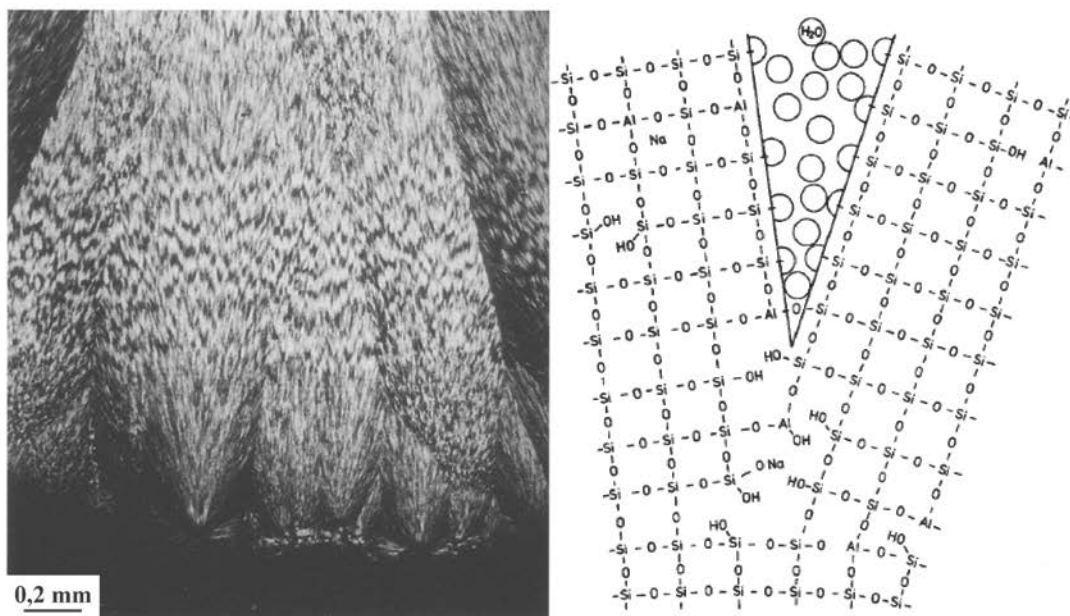
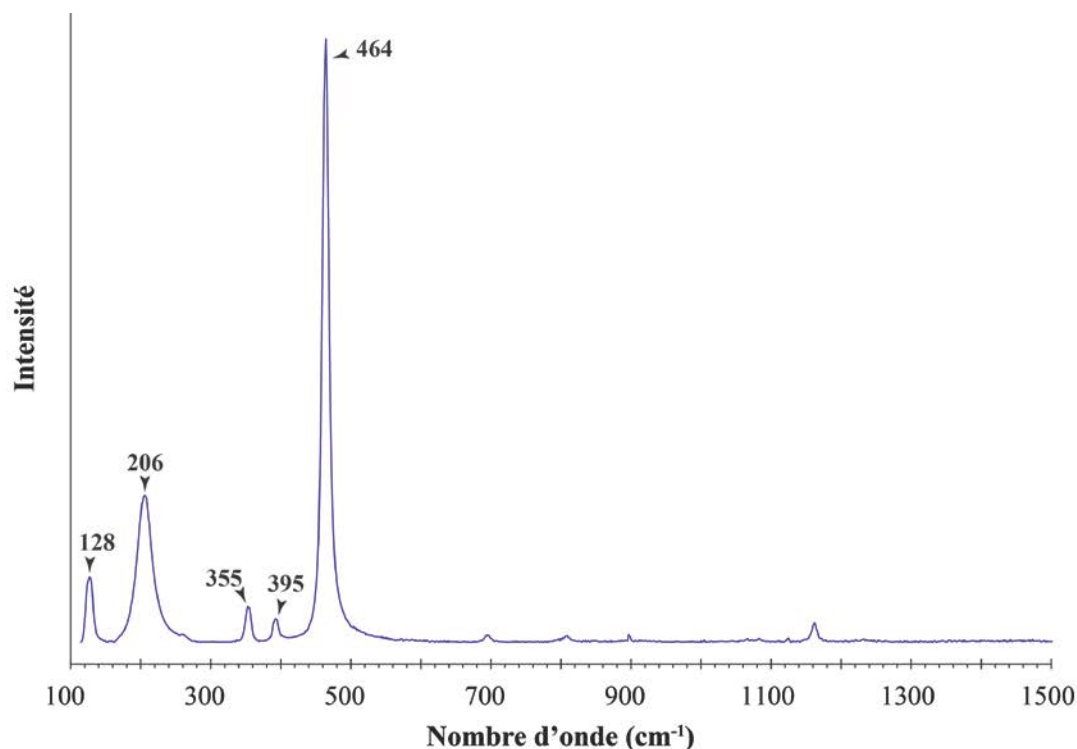


Figure I-1 : Caractéristiques de la calcédoine. En haut, spectre Raman de la calcédoine avec les pics caractéristiques (quartz- $\alpha$  : RRUFF, n° R040031). En bas à gauche, image sous microscope pétrographique en lumière polarisée analysée (source : Heaney 1993). En bas à droite, modèle de l'arrangement de l'eau moléculaire et des groupements silanols dans la calcédoine (tiré de Flörke et al. 1982).

## 2°) Les opales

Le terme opale vient du sanskrit « upala », signifiant pierre précieuse, qui a vraisemblablement dérivé en « opallion » en grec ancien, ainsi que « opalus » en latin. L'une des premières références aux opales se trouvent dans *Naturalis Historia* de Pline l'Ancien, vers 77 de notre ère\*. Les nomenclatures modernes définissent l'opale comme un minéral de formule structurale  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Elle est définie comme de la silice amorphe à mal cristallisée contenant une quantité variable en eau (de 0,8 à 21 % d'eau ; Bayliss et Males 1965; Segnit et al. 1965; Buerger et Shoemaker 1972; Langer et Flörke 1974; Sosnowska et al. 1997; Thomas et al. 2010). De même que pour les calcédoines, les opales contiennent de l'eau moléculaire ainsi que des groupements silanols. En plus de la concentration en eau, d'autres caractères des opales sont également extrêmement variables. Le poids spécifique des opales s'échelonne de 0,67 (pour les variétés poreuses, dites hydrophanes) à 2,3 (Des Cloizeaux, 1862; Lacroix, 1896; Johnson et Koivula, 1997). L'indice de réfraction varie quant à lui de 1,37 à 1,47 et la dureté peut varier de 5,5 à 6,5 (Des Cloizeaux 1862; Lacroix 1896; Cassedanne et Cassedanne 1975; Gauthier et al. 2004). La cassure est toujours conchoïdale et l'opale ne possède pas de couleur caractéristique (intrinsèquement incolore ; mais il est possible de trouver un large éventail de couleur grâce aux inclusions). Les opales sont particulièrement connues grâce à leur jeu de couleur, qui est un phénomène optique rare dans les minéraux (décrit précisément par la suite). Sous lumière ultraviolette, les opales peuvent également présenter de la luminescence, c'est-à-dire une émission de lumière visible. La luminescence peut être verte, bleue ou orange (Fritsch et al., 1999; Gaillou, 2006).

## II- Classifications des opales

Il existe de multiples classifications pour les opales. Une classification purement descriptive s'appuie sur la présence ou non de jeux de couleur. Celle-ci, notamment utilisée en gemmologie, joaillerie et bijouterie, est binaire et se résume sous les termes d'opales nobles (qui présentent des jeux de couleur) et opales communes (qui n'en présentent pas ; Figure I-2). D'autres classifications existent, fondées sur les différences observées via des méthodes de caractérisation structurale (notamment la diffraction des rayons X) ou sur leur environnement géologique.

### 1°) Classification descriptive

La classification descriptive est utilisée principalement dans la littérature gemmologique, ainsi que dans le marché. Les opales présentant des jeux de couleurs sont nommées opales « précieuses » ou « nobles », alors que celles n'en présentant pas sont regroupées sous le terme d'opales « communes » ou « potch ». Bien que les opales communes soient moins prisées, leur couleur peut les rendre particulièrement attractives. La couleur de la masse est à distinguer des jeux de couleur, qui sont des phénomènes optiques provoqués par la microstructure.

---

\* Il y écrit « Formées de ce qui fait le mérite des pierreries les plus précieuses, elles ont offert à la description des difficultés infinies; car en elles se trouvent le feu subtil de l'escarboucle, l'éclat purpurin de l'améthyste, le vert de mer de l'émeraude; et toutes ces teintes y brillent, merveilleusement fondues », faisant vraisemblablement référence aux jeux de couleur de l'opale.

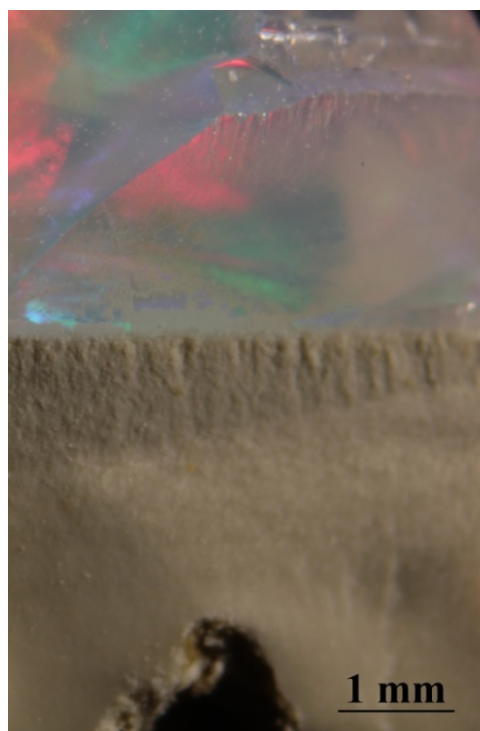


Figure I-2 : Opale de Wegel Tena (Éthiopie) montrant une zone en opale noble (avec des jeux de couleur en haut) et une zone en opale commune (en bas).

**Opale  
noble**

**Opale  
commune**

a) Couleur dans la masse

Contrairement à beaucoup de gemmes, qui possèdent une structure cristalline bien définie, les opales ne sont pas colorées par des impuretés à l'échelle atomique (défauts, éléments chimiques ...). Leurs couleurs sont dues à la présence d'inclusions minérales (Louis et al., 1968; Fritsch et al., 1999, 2004).

Les opales orange à rouges (fréquemment appelées opales de feu), provenant principalement du Mexique ou d'Éthiopie (mais également trouvées en Turquie), sont colorées par des inclusions ferriques nanoscopiques dont la nature précise n'a jamais été élucidée. La concentration en inclusions ferriques permet un large éventail de nuance du jaune au brun foncé (Fritsch et al., 1999, 2002; Gaillou et al., 2008b).

Les opales roses se trouvent en France (région de Quincy, dans le Cher) ainsi que dans le Montana. Les opales roses de Quincy (ou quincyites/quincytes) sont principalement colorées par des composés organiques (des quinones) adsorbés sur des argiles (sépiolites ; Louis et al. 1968; Watts et al. 1975; Prowse et al. 1991). Des opales aux propriétés similaires ont été identifiées au Mexique et au Pérou, mais les agents colorants sont associés à de la palygorskite au lieu de la sépiolite (Fritsch et al., 2004). Les opales roses du Montana tiennent leur couleur d'inclusions de cinabre (sulfure de mercure ; Rondeau 1998).

Les opales jaunes, pouvant provenir d'Autriche (souvent nommée forchérîte), de France (Saint-Nectaire ; Lacroix 1896), ou des États-Unis sont principalement colorés par des sulfures d'arsenic (Rondeau, 1998).

Les opales vertes (aussi appelées prasopales) sont trouvées en Tanzanie (Koivula et Fryer, 1984; Kinnunen et Malisa, 1990; Shigley et al., 2009), en Pologne (Lapot, 2002; Skrzypek et al., 2003; Korybska-Sadło, 2015), en Australie (Prider, 1970; Koivula et Fryer, 1984; Kievlenko, 2003) ainsi qu'en Turquie (Hatipoğlu et al., 2011; Hatipoğlu et Yardımcı, 2014). Dans ces cas, c'est généralement la présence de minéraux nickélifères qui donne la couleur verte. Dans le cas des opales du Brésil, la présence d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est proposée pour sa coloration (Cassedanne et Cassedanne, 1975). Les opales du Biot, dans les Alpes-Maritimes, possèdent des couleurs allant du bleu au vert (Fröhlich et al., 1998), mais l'origine de cette couleur est mal comprise (présence de chrysocolle, silicate de cuivre hydraté ?).

Les opales bleues du Pérou sont colorées grâce à des inclusions de silicates de cuivre (Gaillou et al., 2008b). Certaines opales bleues, comme celles d'Oregon, tiennent leur couleur de la diffusion de la lumière (diffusion Rayleigh).

Il existe également des opales violettes, provenant de Madagascar, d'Utah (Etats-Unis), du Mexique et de Turquie. Les opales malgaches tiennent leur couleur d'inclusions de fluorite violette, ce qui est aussi invoqué pour les opales états-uniennes et mexicaines (Rondeau, 1998; Fritsch et al., 2002). Pour les opales turques, l'origine de leur couleur violette reste encore un mystère (Hatipoglu et al., 2015).

Il existe également des opales noires, qui a fait la renommée de Lightning Ridge (Australie), et trouvées également dans les autres gisement Australiens, au Honduras, aux Etats-Unis et au Mexique (Ball, 1985; Gübelin, 1986b; Banerjee et Wenzel, 1999). La couleur noire est attribuée à la présence de carbone amorphe.

La gamme de couleur des opales inclut donc tout le spectre visible. Au vue de la valeur ajoutée sur les opales par une couleur attrayante, des traitements ont été mis au point pour teinter les opales (Brown et Callaway, 1989; Keeling et Townsend, 1996; Renfro et McClure, 2011).

#### b) Jeux de couleurs

Ce sont les jeux de couleur qui ont fait de l'opale une pierre prisée depuis l'Antiquité. Ils peuvent être définis comme des zones montrant des couleurs spectrales pures selon un angle précis entre la lumière incidente et l'observateur. Un changement dans cet angle va faire disparaître ou apparaître ces zones de couleurs. Il est essentiel de ne pas confondre ce phénomène optique avec l'opalescence qui est l'aspect laiteux que peut avoir un minéral (peu importe lequel). Cet effet est provoqué par la diffusion de la lumière dans la matière.

L'origine des jeux de couleur a été débattue jusqu'à l'arrivée de l'imagerie électronique dans les années 1960. Des Cloizeaux (1862) pensait que ces reflets irisés étaient causés par la présence de matière organique ainsi qu'à l'existence de cavités en réseau régulier. Raman et Jayaraman (1955) ont déduit des analyses de diffraction des rayons X que ces irisations provenait de l'alternance de niveau de cristobalite et tridymite permettant des phénomènes d'interférence.

L'apparition de la microscopie électronique (MEB) a permis à Jones et al. (1964) et Sanders (1964) de voir la microstructure des opales nobles australiennes. Ils mettent en évidence un empilement de sphères de silice ordonnées formant un réseau tridimensionnel. Cette régularité génère une alternance de couches aux propriétés optiques différentes permettant de diffracter la lumière.

La diffraction d'un rayon lumineux par un cristal est décrite par la loi empirique de Bragg. Le principe se base sur les interférences constructives et destructives des rayons réfléchis sur un empilement de miroirs semi-transparentes. Le rayon incident se réfléchit sur chaque plan cristallographique (dans notre cas, un plan de bille de silice) et selon la distance entre ces plans (ici contrainte par le diamètre des billes), une seule longueur d'onde précise subira une interférence constructive donnant ainsi une couleur spectrale pure (Figure I-3).



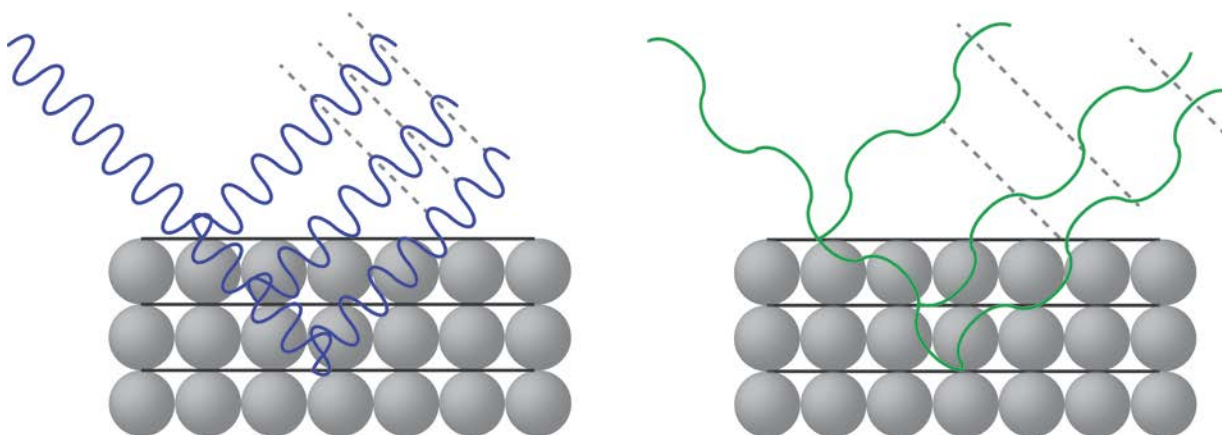


Figure 1-3 : Effet de sélection de longueur d'onde par diffraction sur un cristal. La réflexion sur les différents plans semi-transparents sélectionne le bleu (à gauche) par addition des ondes réfractées (interférence constructive) tandis que les autres longueurs d'onde (comme le vert, à droite) subissent des interférences destructives.

Le phénomène de diffraction est possible seulement pour des tailles de sphères de silice appropriées. Le diamètre de ces sphères peut être calculé grâce à la loi de Bragg (Sanders, 1964, 1968; Darragh et al., 1976) :

$$2 \cdot d \cdot \eta \cdot \sin(\theta) = n\lambda$$

Où  $d$  est la distance entre les plans du réseau,  $\eta$  est l'indice de réfraction moyen,  $\theta$  est l'angle de Bragg (angle entre le faisceau d'incidence et le plan diffractant),  $n$  est l'ordre de diffraction (un entier naturel) et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Selon les différents agencements, les jeux de couleur sont visibles seulement pour des billes comprises entre 160 et 400 nm de diamètre (Darragh et al., 1976; Gaillou, 2006). Mais ces estimations se basent sur des hypothèses comme un ordre de diffraction restreint à 1 et un angle  $\theta$  de  $\pi/2$ , ainsi qu'un indice de réfraction de 1,45. Un angle d'incidence plus réduit ou un ordre plus élevé augmente la taille des sphères. Ces tailles de billes calculées sont donc soumises à caution. Cependant, toutes les observations microstructurales montrent toujours des billes de cette taille.

Les opales peuvent présenter une seule taille de sphère dans un agencement permettant la diffraction (agencement monodisperse). Il peut coexister deux tailles différentes dans un empilement permettant la diffraction (agencement bidisperse ; Sanders 1985; Gauthier et al. 1995).

Cependant, d'autres conditions sont nécessaires pour que l'opale montre des jeux de couleur. L'homogénéité de la taille des billes est une condition importante (une variation de 5% dans le diamètre est suffisante pour inhiber la diffraction ; Gaillou et al. 2008a).

Il est important de différencier ce phénomène de la couleur de la masse. En effet, bien que la couleur de la masse paraisse avoir une influence sur la perception des jeux de couleur (ils sont mis en valeur par des couleurs sombres comme les opales noires de Lightning Ridge, Australie ou de Royal Peacock, Virgin Valley, Nevada), ces derniers se trouvent principalement dans des opales incolores à brunes (en passant par le jaune, orange ou rouge). Cependant, aucun jeu de couleur n'est reporté pour des opales bleues, vertes ou violettes (Gaillou, 2006).

## 2°) Classification structurale

Jones et Segnit (1971) distinguent 3 types d'opale selon leur diffractogramme :

- **opale-C** : opale possédant un diffractogramme proche de la cristobalite, avec des quantités infimes de tridymite, avec un élargissement des pics peu marqué
- **opale-CT** : opale montrant des pics de cristobalite et tridymite élargis
- **opale-A** : possédant un diffractogramme avec une bande large vers 4,1 Å considérée comme amorphe.

Elzea et Rice (1996) ont montré que l'opale-CT et l'opale-C composent une série continue, ce pourquoi, seul le terme opale-CT est utilisé dans le présent manuscrit. Les autres techniques de caractérisation minéralogique ont également montré des différences entre les classes d'opale définies par Jones et Segnit (1971). Au MEB, il a été observé de multiples différences de structure (Elzea et Rice, 1996; Gaillou et al., 2008a). Les bandes visibles au Raman et à l'infrarouge sont également diagnostiques (Lippincott et al., 1958; Smallwood et al., 1997; Ostrooumov et al., 1999; Adamo et al., 2010).

### a) Opales-A

Les opales-A sont des opales amorphes, mais Langer et Flörke (1974) distinguent deux types d'opale-A : les opales-A<sub>N</sub> (ou hyalite) et les opales-A<sub>G</sub>. Elles ont en commun une structure atomique non cristalline\*, déduite d'abord de la diffraction des rayons-X, puis par spectroscopie Raman (Figure I-4). Comme fréquemment utilisé dans la littérature, dans le présent manuscrit ce travail, le terme opale-A désigne par défaut les opales-A<sub>G</sub>. Il sera précisé quand il sera question d'opale-A<sub>N</sub> (ou hyalite).

#### i) opale-A<sub>N</sub>

Les opales A<sub>N</sub> (N pour network), aussi appelées hyalites, montrent un diffractogramme d'opale-A (Figure I-4). Elles possèdent une structure vitreuse amorphe. Sur le plan micro et nanoscopique, elles présentent un aspect totalement lisse et vitreux, même après une attaque à l'acide fluorhydrique. Il y a été observé, sous microscope polarisant, des figures de tension provoquant des biréfringences anormales, ainsi que quelques inclusions fluides (Langer et Flörke, 1974; Gaillou et al., 2008a). Macroscopiquement, elles se trouvent généralement en concrétions millimétriques de forme botryoïdales† (Figure I-5) sur les épontes de fractures dans des roches volcaniques. Cette forme d'opale est principalement associée à des transports de vapeurs riches en silice qui précipitent sur les parois (Flörke et al., 1973; Furbish et Shrader, 1979; Graetsch, 1994; Göttlicher et al., 1998; Caucia et al., 2012).

\* Un cristal est un solide possédant une structure atomique ordonnée et périodique dans les 3 directions de l'espace.

† Qui présente des formes arrondies regroupées en grappes, évoquant les raisins.

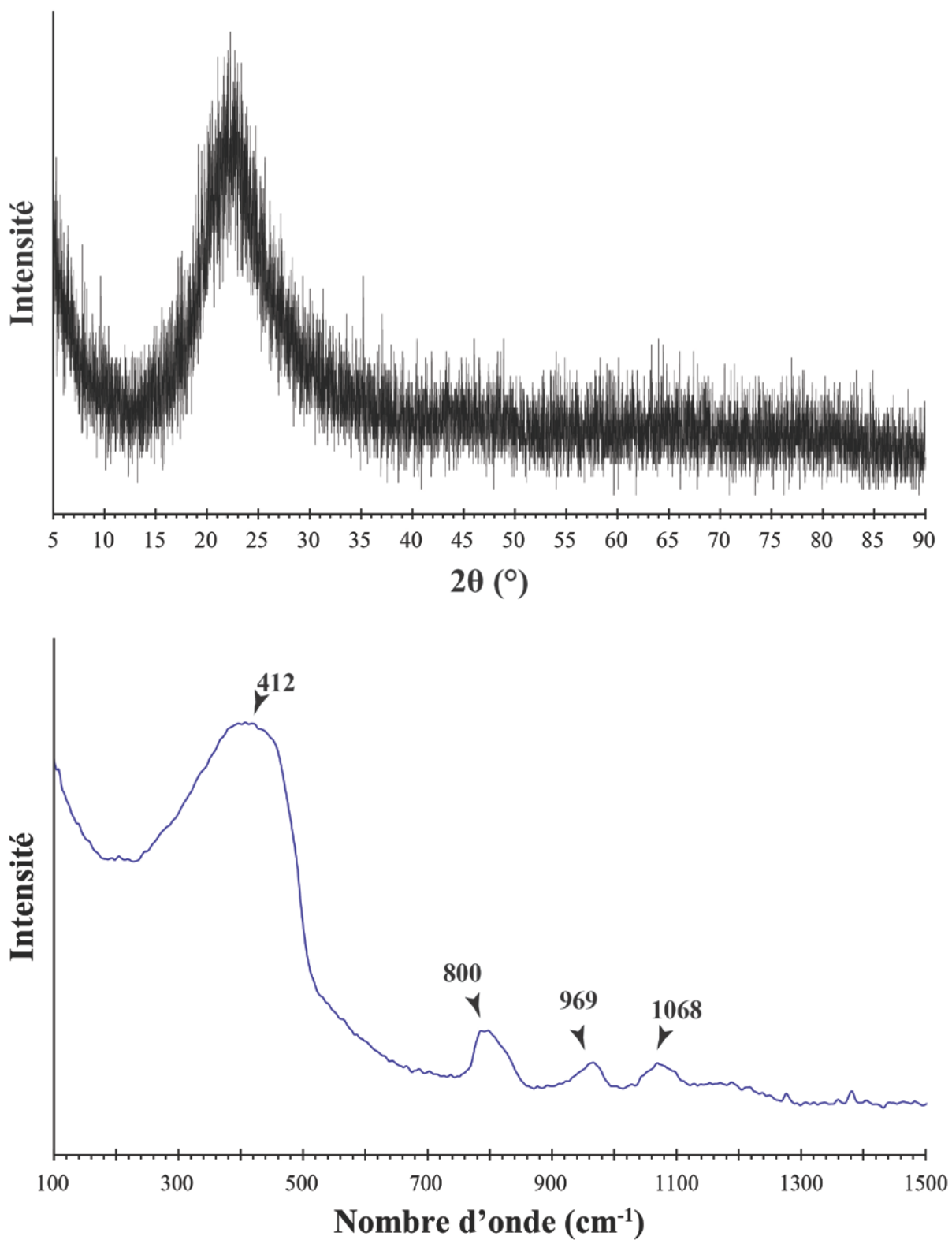


Figure I-4 : Diffractogramme et spectre Raman diagnostiques des opales-A. En haut, diffractogramme d'une opale-A du Brésil (tiré du RRUFF n° R060653). En bas, spectre Raman d'une opale-A d'Australie avec les pics principaux.

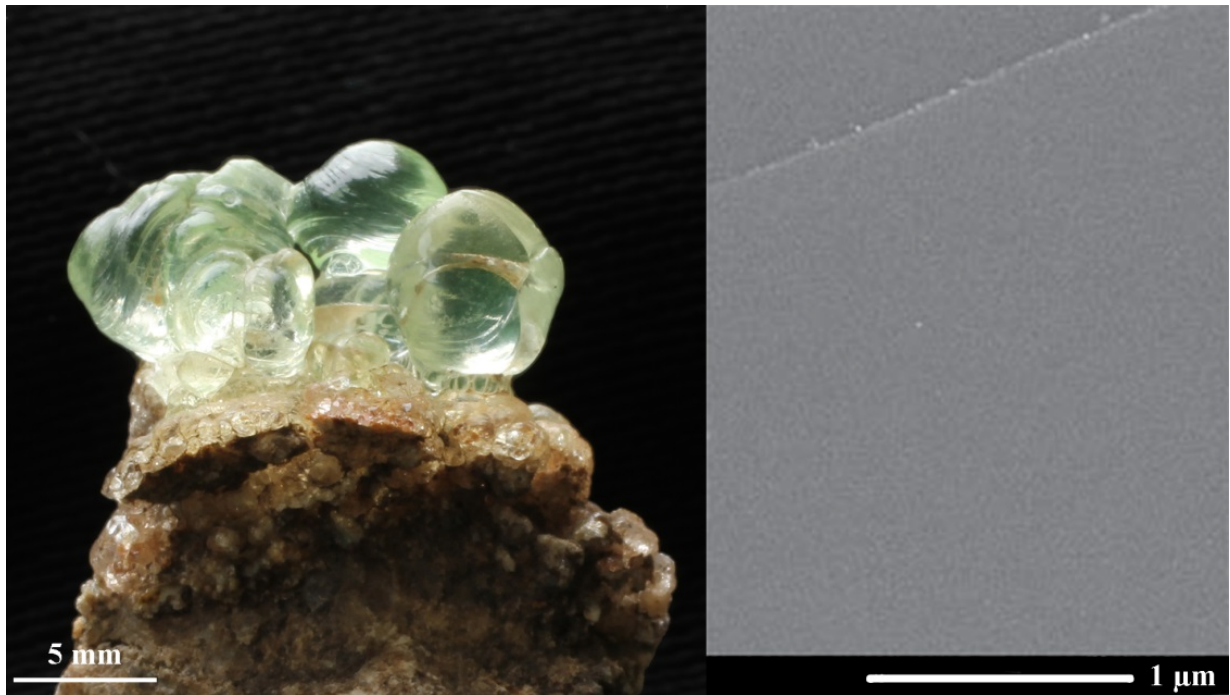


Figure I-5 : Structure et microstructure d'une hyalite. À gauche, photographie d'une hyalite du Mexique à aspect botryoïdal (plus d'informations dans Fritsch et al. 2015). À droite, image au MEB (30 000x) d'une hyalite de république tchèque (issu de Gaillou et al. 2008a).

## ii ) opale- $A_G$

Les opales  $A_G$  (G pour gel) sont les opales-A les plus fréquemment rencontrées. La structure atomique, déduite des rayons X, est typique de celle de gel de silice non cristallin.

À l'échelle microscopique, l'opale- $A_G$  a été définie comme un arrangement régulier de billes de silice ayant un diamètre compris entre 150 et 400 nm (Jones et al. 1964; Sanders 1964 ; Figure I-6). Cette microstructure confère à l'opale- $A_G$  un caractère de « pseudo-cristal » ou « cristal optique » (n'ayant pas la structure atomique ordonnée d'un cristal). Les billes peuvent s'agencer en structure cubique ou hexagonale (Sanders, 1964; Cole et Monroe, 1967; Monroe et al., 1969; Rau et Amaral, 1969). Cependant, les opales avec un agencement régulier de billes sphériques sont une vision idéalisée de leur microstructure. En effet, de même que toutes les opales ne possèdent pas de jeux de couleur, toutes les opales ne présentent pas cette structure (Figure I-6). L'étude de Gaillou et al. (2008a) sur les opales communes a montré que de nombreuses opales possèdent un diamètre de sphères variable, avec parfois des variations de l'ordre de 20 %. La taille des sphères de silice dans les opales s'échelonne de 80 nm à 8 µm. Les billes de silice peuvent également avoir des formes non sphériques (observées dans des opales d'Australie ; Gaillou et al. 2008a). De plus, la vision d'opale composée de sphères individuelles ne tient pas compte de la présence d'un ciment entre les sphères. En effet, dans les études sur la microstructure, le ciment est dissout par une attaque chimique à l'acide fluorhydrique afin de révéler les sphères.

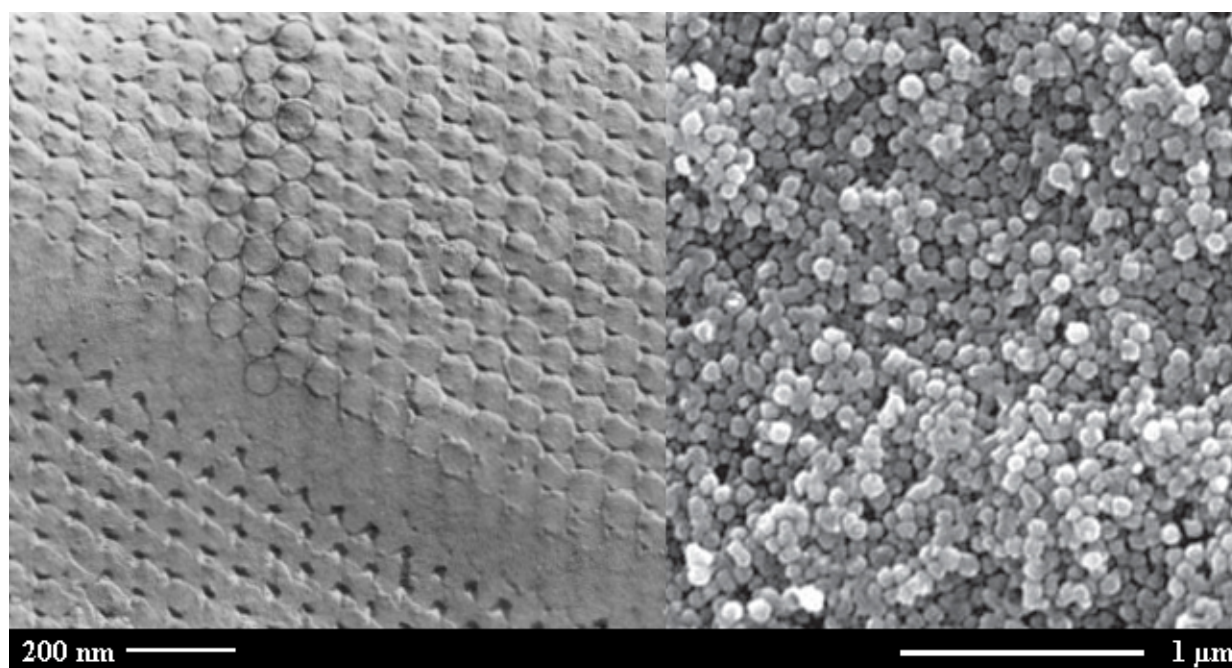


Figure I-6 : Images au MEB d'opale-A<sub>G</sub>. Á gauche, microstructure diffractante d'une opale d'Australie à sphères de silice régulièrement agencées (tiré de Sanders 1985). Á droite, microstructure d'une opale de Slovaquie après une attaque à l'acide fluorhydrique. (issues de Gaillou et al. 2008a).

Les sphères de silice composant les opales-A<sub>G</sub> possèdent également une structure interne variable. Dans la majorité des cas, ces sphères ont une structure concentrique composée de trois à six couches composées de grains du même de  $\approx 25$  nm (Darragh et al., 1966; Gaillou et al., 2008a). Une ou plusieurs sphères (jusqu'à 6) peuvent composer le centre. Dans de plus rares cas, c'est une structure radiale composée d'alignements de grains de 25 nm du centre vers la périphérie qui constitue les sphères. Cette structure radiale est généralement observée dans la partie périphérique de sphères à structure concentrique (Gaillou et al., 2008a). Dans tous les cas, des grains de  $\approx 25$  nm de diamètre semblent être le dénominateur commun à toutes ces structures. La présence de ces nanograins avait été suggérée dans les premières années qui ont suivi la découvertes de la microstructure (Darragh et al., 1966; Darragh et Gaskin, 1966; Jones et Segnit, 1969).

#### b) Opale-CT

La structure atomique des opales-CT est définie par la diffraction des rayons X comme de la cristobalite- $\alpha$  avec des empilements de tridymite- $\alpha$  (Jones et Segnit, 1971; Ilieva et al., 2007; Wilson, 2014). Les opales-CT peuvent aisément être différencier des opales-A grâce à la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman (Figure I-7 ; Jones et Segnit 1971; Ostrooumov et al. 1999). Les opale-C et -CT définies par Jones et Segnit (1971) diffèrent simplement par leur quantité en tridymite, ce qui en fait une série continue (Elzea et Rice, 1996). La cristobalite- $\alpha$  et la tridymite- $\alpha$  sont les phases métastables de basse température de la cristobalite- $\beta$  et la tridymite- $\beta$ . En effet, la tridymite- $\beta$  est un polymorphe de basse pression et haute température qui peut subsister dans cette forme en dessous de 870°C avant de passer à la tridymite- $\alpha$  en dessous de 117°C. La cristobalite- $\beta$  est stable entre 1470 °C jusqu'au point de fusion, et subsiste dans cette forme jusqu'à  $\approx 270^\circ\text{C}$  (Dollase, 1965; Etchepare et al., 1978; Iler, 1979c). En dessous, c'est la forme métastable de cristobalite- $\alpha$  qui subsiste. Ces phases métastables (notée avec le  $\alpha$ ) sont constituées de tétraèdres de silice qui sont agencés différemment mais leurs structures sont assez proches pour pouvoir croître conjointement (Figure I-8). Les opales-CT sont donc composées de phases cristallines, mais pas à une assez grande échelle pour parler de cristal.

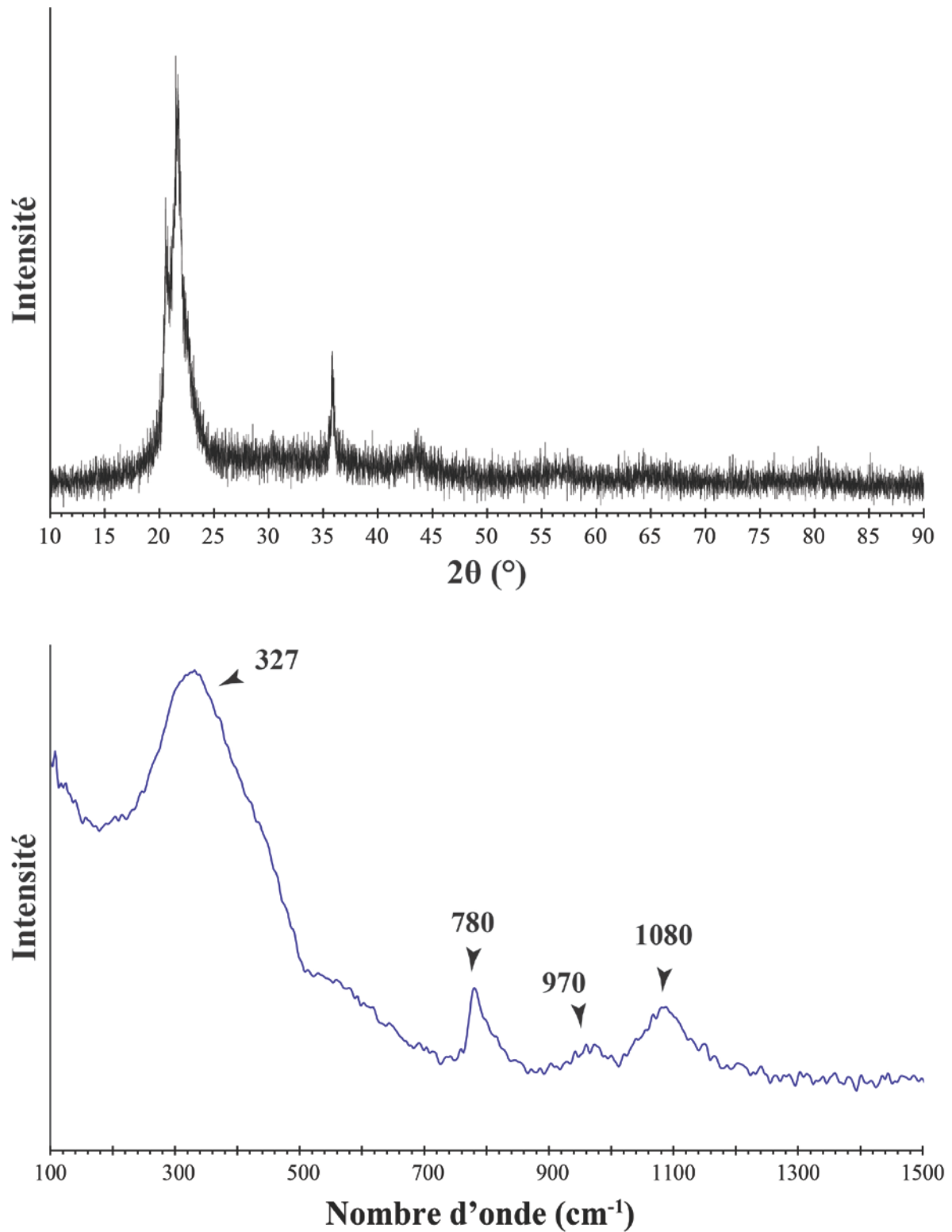


Figure I-7 : Diffractogramme et spectre Raman diagnostiques des opales-CT. En haut, diffractogramme d'une opale-CT du Mexique (tiré du RRUFF n° R060651). En bas, spectre Raman d'une opale-CT du Mexique avec les pics principaux.



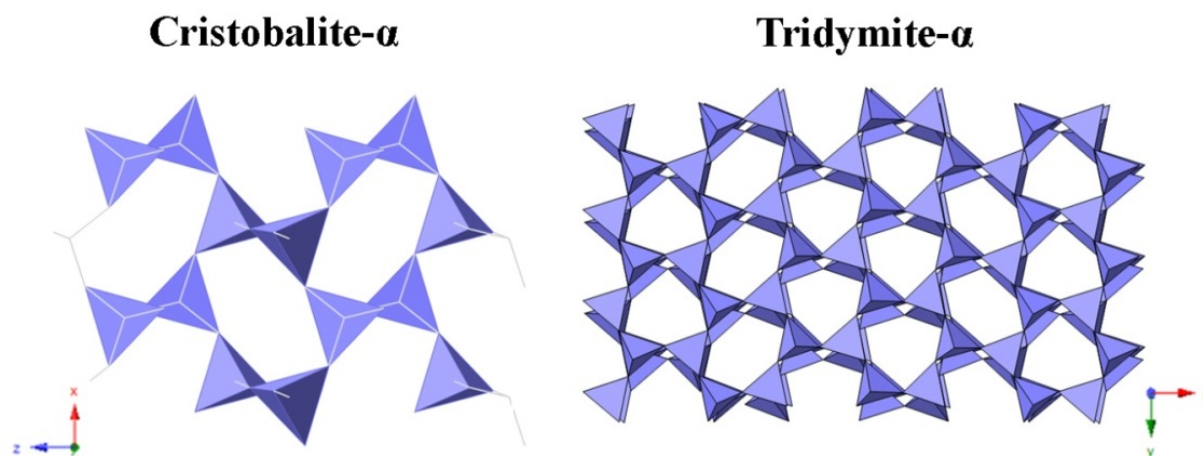


Figure I-8 : Agencement des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  dans une maille de cristobalite-  $\alpha$  à gauche (Dollase, 1965) et de tridymite-  $\alpha$  à droite (Dollase et Baur, 1976). Les vues sont prises grâce au logiciel CrystalViewer.

De nombreuses études sur la structure des opales-CT ont montré qu'elles sont constituées de nanograins de taille comprise entre 10 et 50 nm (Fritsch et al., 1999, 2002, 2006; Gaillou et al., 2008a). Ces nanograins jouent le rôle de briques élémentaires (comme les éléments d'un célèbre jeu danois) permettant de construire une grande variété de microstructures.

La première microstructure observée sur les opales-CT est celle de lépisphères (formées de plaquettes de cristobalite, parfois maclées, arrangées en sphère ; Flörke et al. 1975, 1976). Ce type de sphères, quand elles forment un réseau régulier (Figure I-9) est la source des jeux de couleur observés dans les opales-CT nobles (Fritsch et al., 2002). Les nanograins peuvent également s'arranger en plaquette (de 25 à 300 nm d'épaisseur) dont les bords crénelés révèlent les nanograins. Il a également été observé, dans des opales roses, un agencement en fibres de l'épaisseur d'un nanograin (quelques dizaines de nm) pouvant atteindre jusqu'à 4  $\mu\text{m}$  de longueur. Il est suggéré que cette structure fibreuse provient de la présence de phyllosilicates servant de modèle à l'agrégation des grains (Fritsch et al., 2004; Gaillou et al., 2008a). Dans la majorité des cas observés d'opales-CT commune, les nanograins sont disposés de manière aléatoire (Figure I-9 ; Gaillou et al. 2008a).

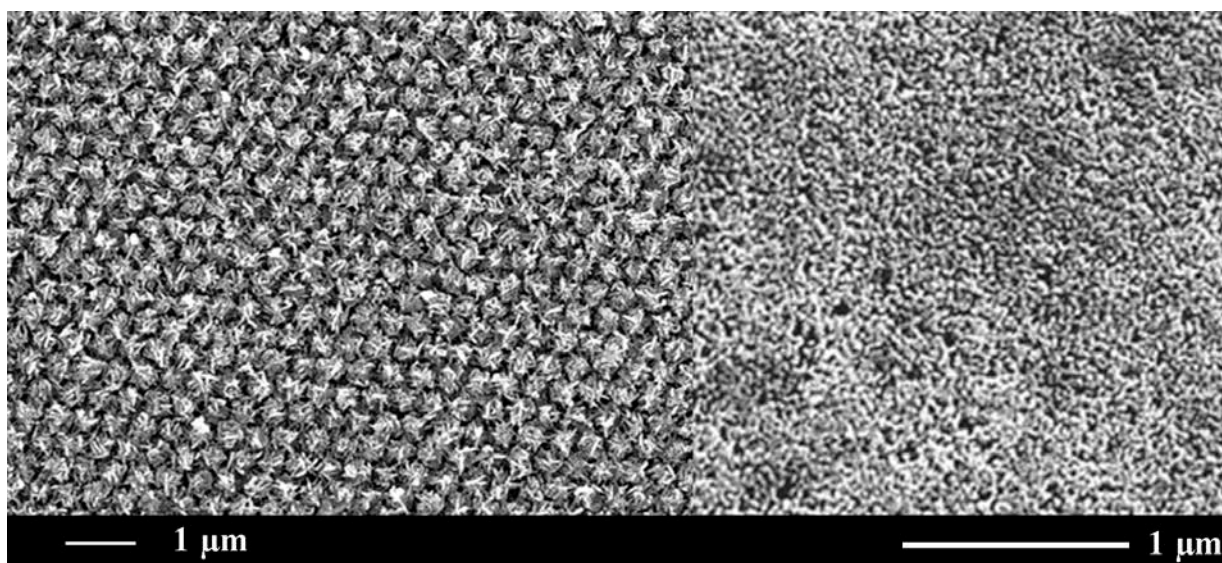


Figure I-9 : Images au MEB de structure observée dans les opales-CT. À gauche, lépisphères régulièrement observées dans une opale-CT noble du Mexique après une cassure fraîche (Gaillou, 2006). À droite, nanograins ( $\approx 25$  nm) disposés aléatoirement dans une opale-CT après attaque acide (Gaillou et al., 2008a).

### 3°) Classification pétrographique

La grande majorité des opales sont trouvées dans deux types d'environnement différents. Il est fréquemment rencontré dans la littérature gemmologique une opposition entre les opales provenant d'environnement sédimentaire et celles provenant d'environnement volcanique (Gallacher, 2001; Aguilar-Reyes, 2004; Ostrooumov, 2007; Thomas et al., 2007; Smallwood et al., 2008; Dutkiewicz et al., 2015). Cette classification regroupe les opales selon la nature de l'encaissant. Les opales trouvées dans des roches sédimentaires (comme du grès par exemple) sont nommées « opales sédimentaires », alors que les opales trouvées dans des roches volcaniques (basalte ou rhyolite par exemple) sont appelées « opales volcaniques ».

Cette classification est principalement historique. Bien que des gisements d'opale étaient déjà connus depuis des siècles (comme les opales de Hongrie ; actuellement en Slovaquie), ce sont les gisements australiens qui ont dynamisé la recherche sur les opales et leurs genèses. La découverte des premiers gisements australiens au milieu du XIX<sup>ème</sup> (Clayton, 1969), suivie par l'exploration montrant l'étendue de ces gisements, ont permis de produire des quantités importantes. Ces opales, trouvées dans des roches sédimentaires (essentiellement des grès et argilite), ont été intensément étudiées et a permis d'observer la structure en bille régulièrement agencée (Jones et al., 1964; Darragh et Sanders, 1965), ainsi que d'étudier la géologie de ses gisements (Oughton, 1967; Townsend, 2001).

Les opales australiennes ont ravivé l'intérêt scientifique sur les opales, principalement les gisements mexicains. En effet, les opales mexicaines sont connues depuis plusieurs siècles (les Aztèques les connaissaient déjà ; Gübelin 1986b), mais peu étudiées jusque-là. Considéré comme le second producteur mondial d'opale (après l'Australie), le Mexique est donc comparé à l'Australie. La principale différence était leur environnement de genèse : ces opales sont trouvées dans des roches volcaniques acides (principalement des rhyolites). Les comparaisons ont donc mené à établir une différence entre opales sédimentaires et volcaniques.

Plus récemment, il a été étudié l'incidence de l'environnement géologique sur la géochimie de ses opales (Gaillou et al., 2008b). Cependant, le critère principal de discrimination géochimique (concentration en baryum) a été remis en cause par les analyses de Dutkiewicz et al. (2015).

Les opales provenant du Mexique étant principalement des opales-CT alors que les opales australiennes sont au contraire des opales-A (Fritsch et al., 2002; Ostrooumov, 2007), cette classification a parfois mené à établir une corrélation entre les encaissants des opales et leurs structures (Smallwood et al., 2008).



### III- Genèse des silices mal cristallisées

#### 1°) Processus général de formation

La genèse des différentes variétés amorphes et cryptocristallines de silice se base sur le même principe général. La majorité de la silice présente sur Terre se trouvant dans les silicates, il est donc nécessaire de la libérer. Ce processus de libération est essentiellement l'altération\*. De nombreux minéraux libèrent de la silice sous forme d'acide orthosilicique ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) durant leur altération. Par exemple, la dissolution de feldspaths augmente la concentration en silice dans la solution, notamment si la solution d'altération est acide (Gardner, 1983; Stillings et al., 1996). Dans les roches, la phase vitreuse (comme le verre volcanique) est préférentiellement altérée et ce type d'altération libère également une grande quantité de silice (Friedman et Long, 1984; Cerling et al., 1985).

La deuxième étape pour former de la silice est la précipitation (aussi appelée polymérisation) qui est la création d'une phase dispersée dans une phase majoritaire, générée fréquemment par une sursaturation (quand la concentration en soluté est supérieure à la quantité maximale pouvant être supportée par la solution). Dans un fluide riche en silice, un changement physico-chimique peut engendrer la précipitation de silice sous différentes formes. Dans le cas des calcédoines, c'est un agencement des tétraèdres en fibres qui est privilégié alors que dans le cas des opales, c'est un agencement aléatoire (amorphe) ou désordonné à grande échelle (cristobalite-tridymite) qui forme des grains (nanograins observés dans les opales). Il existe divers facteurs qui contrôlent cet agencement, comme par exemple le pH, la concentration en silice (plus la concentration est élevée, plus la phase formée est amorphe) ou la concentration en impuretés (aluminium par exemple ; Iler 1979a; Dove 1995). Cependant, la libération de la silice ne doit pas être accompagnée d'une quantité trop importante d'impureté. En effet, en trop grande quantité, les éléments comme le calcium, le fer ou le magnésium vont provoquer, *a posteriori*, une précipitation d'argiles ou de zéolites, et non de silice (Spencer et al., 1992).

La libération et la précipitation de la silice sont des processus qui peuvent être concomitants. Par exemple, Jones et al. (1966) a observé des agrégats de nanograins de silice à partir de feuillets de biotite altérés. Leur interprétation suggère que localement, l'extraction de la silice crée une sursaturation provoquant la précipitation. La précipitation de phase siliceuse a également été observée pendant l'altération d'olivine sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  (Dehouck, 2012; Dehouck et al., 2014).

Après la libération de la silice, la solution siliceuse peut être transportée, jusqu'à ce qu'une variation des conditions physico-chimiques permette la sursaturation en silice. Les expériences en laboratoire ont déterminé que dans l'eau à 25°C, quand la concentration en silice dissoute est supérieure à 100-200 ppm (solubilité de la silice amorphe), la silice va se déposer sur des phases solides ou se polymériser pour former des espèces à plus gros poids moléculaire ( $\text{Si}_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{Si}_3(\text{OH})_8$ , ...), jusqu'à créer des particules de silice (possédant une couronne plus ou moins dense de groupements silanols,  $\text{Si}-\text{OH}$ ). Dans une solution basique (pH 7 à > 10, la solubilité est trop importante) et en absence de sel (au sens large,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ...), les particules vont préférentiellement augmenter de taille. Au contraire, en présence de sel ou en pH acide (<7), ces grains ne croissent plus mais coalescent (Iler 1979a ; Figure I-10). Les différents types d'agrégation peuvent mener à la formation de fibres ou plaquettes comme observées dans les microstructures des opales-A et -CT (Iler, 1979a; Gaillou et al., 2008a). D'autres paramètres comme la température ou le temps ont également une incidence sur le phénomène. La perte progressive de l'eau est aussi une condition importante pendant tout le processus. En effet, elle peut

---

\* Le terme altération est ici utilisé dans son sens restreint, c'est-à-dire l'altération chimique (fragmentation de silicates via des agents chimiques). La fragmentation physique (« broyage » des roches ou minéraux) est caractérisée par le terme d'érosion.

engendrer la sursaturation permettant le lancement de la précipitation, et le maintien d'une concentration importante pendant tout le processus. De l'eau peut toutefois subsister entre les nanograins sous forme moléculaire ( $H_2O$  ; grâce notamment aux groupements silanols).

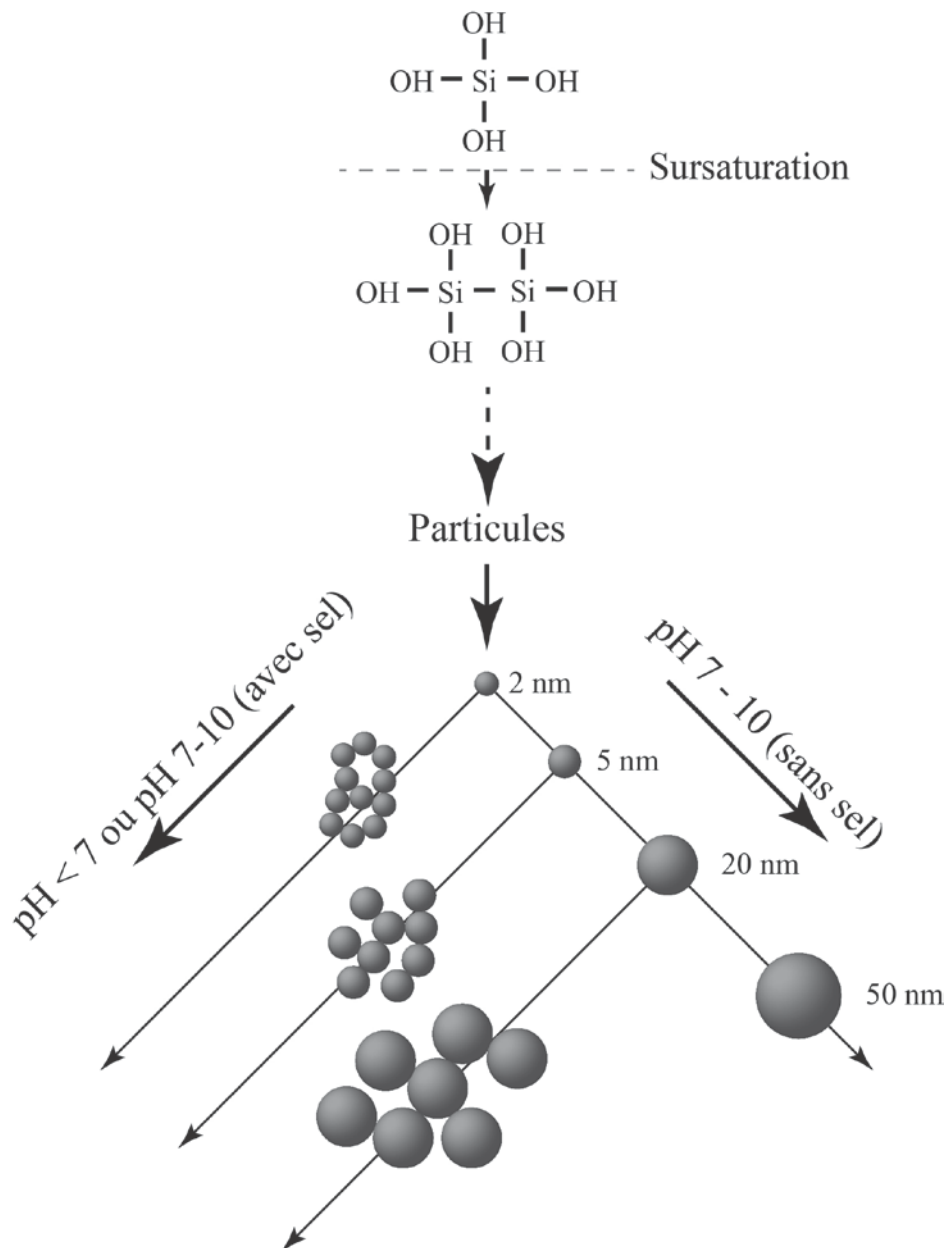


Figure I-10 : Processus de polymérisation de la silice en fonction des conditions physico-chimiques. À partir de la sursaturation, la silice dissoute se polymérise jusqu'à donner des particules nanométriques. En fonction des conditions, soit la taille des particules augmente, soit les particules s'agrègent (dessiné à partir de Iler 1979a).

La précipitation de calcédoines ou d'opales exploitables nécessite également de la place et un moyen de retenir la solution mère. Dans certaines roches volcaniques (comme les tufs), la porosité de la roche est un espace suffisant. Mais dans des roches plus massives, il est nécessaire qu'un accident (corrélé ou non à l'évènement siliceux) crée l'espace nécessaire (fractures, dissolution d'un minéral ...). Pour permettre la formation d'opale, il est également important que la solution soit piégée (Kievlenko, 2003). Une couche imperméable peut faire office de barrage à la progression du fluide et ainsi concentrer la solution dans un espace.

Dans la nature, il existe plusieurs processus (associés à l'opale) qui permettent une libération importante et une précipitation de la silice. L'hydrothermalisme (dont le gisement le plus caractéristique est au Mexique) et l'altération météorique (exemple typique de l'Australie) sont les processus les plus couramment proposés dans la littérature. Des processus biologiques font également partie des concentrateurs de silice (mais ils ne sont pas associés à un mode de libération particulier).

## 2°) Processus géologiques

### a) Hydrothermalisme

L'hydrothermalisme est, étymologiquement, associé à la circulation d'eau chaude. Cette large définition est aujourd'hui restreinte aux processus liés à la circulation souterraine de fluides à haute température. Ce processus nécessite une source de chaleur (un fort flux géothermique par exemple), un réseau de circulation (porosité, fractures ...) ainsi qu'un fluide. Généralement, le fluide est composé principalement d'eau, même s'il est possible de trouver des indications de fluides carboniques (CO<sub>2</sub> ; Pirajno 2009). La circulation de fluides dans la roche permet la libération de la silice. Le fluide ainsi chargé va précipiter la silice quand les conditions physico-chimiques provoquent la sursaturation.

Les exemples les plus évidents de silice amorphe provenant de processus hydrothermaux se trouvent dans des zones volcaniques actives. En effet, la silice fait partie des composants principaux des cheminées hydrothermales\* trouvées dans les fonds océaniques. Dans diverses zones de dorsale, des études ont montrées que la silice (sous forme d'opale associée à des minéraux sulfurés) constitue la charpente des fumeurs noirs (par exemple Hannington et Scott 1988; Herzig et al. 1988; Lalou 1991). L'infiltration de l'eau de mer dans les roches de la croûte océanique provoque l'altération des minéraux constitutifs de ses roches (olivine et pyroxène principalement) en serpentine, relâchant de la silice qui va précipiter soit dans la roche, soit en surface sous forme de cheminées hydrothermales (Moody, 1976; Bach et al., 2004; Barnes et al., 2009). Cela constitue vraisemblablement la plus grande source de silice d'origine hydrothermale sur Terre (Pirajno, 2009).

Dans les zones volcaniques continentales, la silice amorphe hydrothermale se trouve essentiellement dans (ou à proximité) des geysers†. Cette silice, sous forme amorphe et hydratée (souvent appelée geysérite), se trouve sur les pourtours de ses formations. Elle a été étudiée dans les geysers de Yellowstone (Hinman et Lindstrom, 1996; Guidry et Chafetz, 2003; Channing et Butler, 2007), de la zone volcaniques de Taupo, en Nouvelle-Zélande (Jones et Renaut, 2003, 2004; Goryniuk et al., 2004), et dans les geysers islandais (Arnórsson, 1985; Jones et al., 2007; Tobler et al., 2008; Kaasalainen et Stefánsson, 2012; Geilert et al., 2015). Cette silice est principalement formée d'opale (-A et/ou -CT), associée à des sels (sulfates, chlorures ...).

Les silices provenant des geysers et fumeurs noirs ont été intensément étudiés, notamment car ces silices peuvent contenir des fossiles de formes de vie microbiennes extrêmophiles, considérées comme les premières formes de vie terrestres, ainsi que des traces de leur évolution (Channing et Edwards, 2013; Campbell et al., 2015).

Il existe également des gisements d'opale de qualité gemme, extraite pour leur beauté, dont leur origine est hydrothermale. Les opales bleues à verte de Biot (Alpes-Maritimes) sont associées à des indices hydrothermaux dans des roches volcano-sédimentaires (Fröhlich et al., 1998). De même, les opales provenant de Virgin Valley (Etats-Unis) sont associées à la circulation d'eaux souterraines chaudes dans des roches riches en silice (Staat et Bauer, 1951; Zielinski, 1982). Les analyses

---

\* Aussi appelées monts hydrothermaux, sources hydrothermales ou fumeurs noirs, ce sont des événements hydrothermaux situés à proximité des dorsales océaniques.

† Sources d'où jaillit de façon intermittente de l'eau chaude ou de la vapeur d'eau.

thermométriques sur des inclusions fluides ont permis d'estimer une température de formation de 160°C pour ces opales (Zielinski, 1982).

C'est au Mexique que la plus grande production d'opale gemme provenant de ce type de processus est extraite. La grande majorité des gisements se trouve dans la ceinture volcanique trans-mexicaine, possédant le même type de lithologie que la Sierra Madre orientale. Cette ceinture volcanique, formée durant le Tertiaire, traverse le Mexique d'est en ouest entre le 19<sup>ème</sup> et le 21<sup>ème</sup> parallèle. Mais quelques gisements se trouvent plus au nord, le long de la Sierra Madre occidentale (Figure I-11). Les gisements se trouvent dans des roches volcaniques intermédiaires à acides (d'andésite à rhyolite). Ces opales, allant d'incolore à rouge en passant par le orange (appelé « opale de feu »), se trouvent dans des veines ou amygdales associées à des silicifications hydrothermales et des roches fortement kaolinitisées (Gübelin 1986a, 1986b; Kievlenko 2003). Dans les opales du Quérétaro (état qui contient une grande quantité des gisements), des inclusions à plusieurs phases (liquide, solide et gazeuse) a permis de contraindre une température de formation à 160°C (Spencer et al., 1992). Les opales présentent parfois plusieurs stades de silicifications (Gübelin 1986a; Gaillou 2006). La circulation de fluides, dont l'origine n'est pas bien identifiée (magmatique ou météorique), dans la roche acide rhyolitique va relâcher une quantité importante de silice qui va pouvoir se déposer dans la porosité ou les amygdales de la roche créer durant sa mise en place (Spencer et al., 1992). Une seule analyse isotopique ( $\delta^{18}\text{O}$ ) sur une opale mexicaine suggère également une température de formation élevée ( $\delta^{18}\text{O} = 13\text{‰}$ ; température estimée jusqu'à 190°C ; Rondeau et al. 2004). Toutes ces analyses montrent que ces opales sont issues de fluides à haute température.



Figure I-11 : Cartes des états producteurs d'opale au Mexique, et leurs associations avec les chaînes montagneuses et volcaniques du Mexique. (modifié à partir d'un fond de carte d-maps.com, compilation de données de Gübelin 1986a, 1986b; Gaillou et al. 2008b; Overlin 2011)

## b) Altération météorique

La croûte terrestre (et plus largement celle de toutes les planètes telluriques) est composée principalement de silice (en tant qu'oxyde ; entre 45 et 50 % poids pour la Terre; Morgan et Anders 1980; Anderson 1983; Hart et Zindler 1986; Ringwood 1991; McDonough et Sun 1995). Sous les affres des agents atmosphériques (eau, vent, variation de température), certains minéraux vont être dissouts et donc relâcher de la silice. L'altération météorique (ou altération supergène) dans son sens large regroupe les modifications subies par une roche sous l'effet des agents atmosphériques. Ici, le terme altération est utilisé dans son sens restreint, c'est-à-dire les modifications chimiques de la roche et leurs conséquences minéralogiques. Le qualificatif « météorique » indique des processus de surface (ou à faible profondeur), impliquant un contact avec les agents atmosphériques. L'altération météorique exclut les processus liés à la diagenèse ou au métamorphisme (augmentation de la pression lithostatique et de la température). L'altération se différencie du métamorphisme par les modifications chimiques subies par la roche, contrairement aux processus isochimiques définissant le métamorphisme (à l'exception des teneurs en fluides ; H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> par exemple).

La manifestation la plus commune de silice amorphe et cryptocristalline provenant de l'altération météorique est la présence de silcrètes\*. Ils se retrouvent sur tous les continents (sauf l'Antarctique) et, de par leur composition, ils forment des cuirasses siliceuses extrêmement résistantes à l'érosion, engrangeant parfois des inversions de relief (les vallées deviennent des montagnes et inversement ; Pain et Oilier 1995). Les silcrètes ont été étudiés pour permettre de reconstruire les paléoenvironnements, notamment en Australie (Thiry et al., 1995, 2006; Alexandre et al., 2004), dans le bassin de Paris (Thiry et Millot, 1987; Thiry et Simon-coinçon, 1996), dans le sud de l'Angleterre (Summerfield, 1979; Ulliyott et al., 1998, 2004; Ulliyott et Nash, 2006) ainsi qu'en Afrique (Nash et Conel, 1974; Summerfield, 1983). Ils sont aussi observés dans le Sahara, aux Etats-Unis, au Brésil et en Uruguay (Ulliyott et al., 2004). Les silcrètes se forment principalement par deux processus : par pédogenèse sous un climat tropical (à sub-tropical) avec une alternance de saison sèche et saison humide, ou par écoulement des nappes phréatiques (Thiry et Millot, 1987; Ulliyott et al., 2004). Ils peuvent affecter tous types de lithologie qui subissent une altération météorique. Dans les deux cas, l'abondance de l'eau permet une altération des minéraux efficace, donc une libération de silice importante. L'alternance de période humide et sèche permet de précipiter la silice dans le sol (silcrètes pédologiques) ou au sommet de la nappe (Thiry et Millot, 1987; Ulliyott et al., 2004). La silice amorphe a également été identifiée dans les sols hors silcrètes, notamment dans ceux qui se sont développés sur des cendres volcaniques. Ces opales pédogéniques sont en forme de grains micrométriques se trouvant dans la partie superficielle du sol. Ces opales sont trouvées dans des sols jeunes (inférieurs à plusieurs milliers d'années ; Shoji et Masui 1971; Shoji et al. 1993; Nanzyo 2002; Ugolini et Dahlgren 2002). Leur formation est associée à la silice libérée pendant l'altération du verre volcanique qui va précipiter par l'évaporation ou le gel de l'eau.

L'altération météorique peut également former de la silice amorphe à cryptocristalline de façon encore plus discrète. Sur des roches basiques, de type basalte, il a été observé un vernis de silice amorphe à Hawaï (Farr et Adams, 1984; Minitti et al., 2007; Dorn, 2012), en Australie (Dorn et Dragovich, 1990) ainsi qu'en Amérique du nord (Engel et Sharp, 1958; Dorn, 1990). Ce type de revêtement siliceux de quelques microns à quelques dixièmes de millimètres sur la surface des roches se forme dans un environnement désertique possédant un taux d'humidité assez élevé. L'interaction entre la surface de la roche et la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère est considérée comme le principal facteur de formation de ces vernis siliceux (Minitti et al., 2007; Dorn, 2012). Ce type de silice amorphe

---

\* Terme proposé par Lamplugh (en 1902), contraction de silice et concrétions. Il désigne aujourd'hui des croûtes de silice.

a été largement étudié comme analogue martien possible (Minitti et al., 2007; Seelos et al., 2010; Dorn, 2012).

L'altération de roches ultra-mafiques (comme les péridotites ; les roches les plus pauvres en silice sur la surface de la Terre après les calcaires) mène également à la libération et la précipitation de silice. La transformation des minéraux constituant ces roches (principalement l'olivine) par des fluides aqueux permet la formation de minéraux du groupe des serpentines. Cette réaction provoque la libération de silice dans ces fluides, qui vont ainsi la transporter (Frost et Beard, 2007; Ulrich et al., 2014). L'altération de roches ultrabasiques permet de précipiter des silices parfois utilisées comme gemme (généralement de couleur verte, appelé chrysoprase pour la calcédoine et prasopale pour l'opale). Les gisements de ce type de silice gemme se trouvent principalement en Tanzanie (Koivula et Fryer, 1984; Kinnunen et Malisa, 1990; Shigley et al., 2009), au Brésil (Cassedanne et Cassedanne, 1975), en Pologne (Lapot, 2002; Skrzypek et al., 2003; Korybska-Sadło, 2015), au Kazakhstan (Kievlenko, 2003), en Australie (Prider, 1970; Koivula et Fryer, 1984; Kievlenko, 2003) et en Turquie (Hatipoğlu et al., 2011; Hatipoğlu et Yardımcı, 2014).

Les principaux gisements d'opales gemmes issues de l'altération météorique se trouvent en Australie. Ces gisements se situent dans le Great Artesian Basin (GAB), un bassin sédimentaire s'étendant sur la partie est de l'Australie, dans les états du Queensland, Nouvelles-Galles du Sud (New South Wales), les Territoires du Nord (Northern Territory) et Australie du Sud (South Australia ; Figure I-12). Dans ce bassin sédimentaire, les opales se trouvent dans des grès ou argilites marines du Bulldog Shale et de la Walumbilla Formation (gisement de Coober Pedy, Andamooka et White Cliffs). Les gisements de Yowah, Quilpie, Jundah, Opalton, Winton et Lightning Ridge se trouvent dans des grès et argilites fluviales de Griman Creek et Winton Formation. Toutes ces formations ont été datées entre 122 et 91 millions d'années (Horton, 2002). Seul le gisement de Mintabie se situe juste en dehors du GAB, dans des grès et argilites ordoviciennes (Senior et al., 1977; Townsend, 2001; Horton, 2002; Rey, 2013).

La source de la silice est considérée comme le produit de l'altération de feldspaths détritiques ou de cendres volcaniques (Darragh et al., 1966; Senior et al., 1977; Rey, 2013). Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la présence de ces opales. Le premier modèle, élaboré après la découverte de la microstructure des opales-A (Jones et al., 1964) et des expériences de laboratoire (Iler, 1965), est proposé par Darragh et al. (1966) et Senior et al. (1977). Ils proposent une altération de feldspaths détritiques et de cendres volcaniques en kaolinite durant le Cénozoïque. Le climat aride de cette époque restreint l'apport d'eau souterraine. La genèse de l'opale est donc imputée à une déshydratation progressive d'eau riche en silice et en sel (sulfate et chlorure) piégée dans des fractures ou cavités variées. Le modèle le plus élaboré à ce jour, basé sur les avancées faites sur l'évolution du GAB et sur les processus d'altération, est proposé par Rey (2013). Les analyses isotopiques ( $\delta^{18}\text{O}$ ) sur les opales d'Australie montrent que la formation de ces opales est à basse température ( $\approx 30^\circ\text{C}$  pour des  $\delta^{18}\text{O} > 30\text{‰}$  ; Rondeau et al. 2004; Vysotskiy et al. 2013).

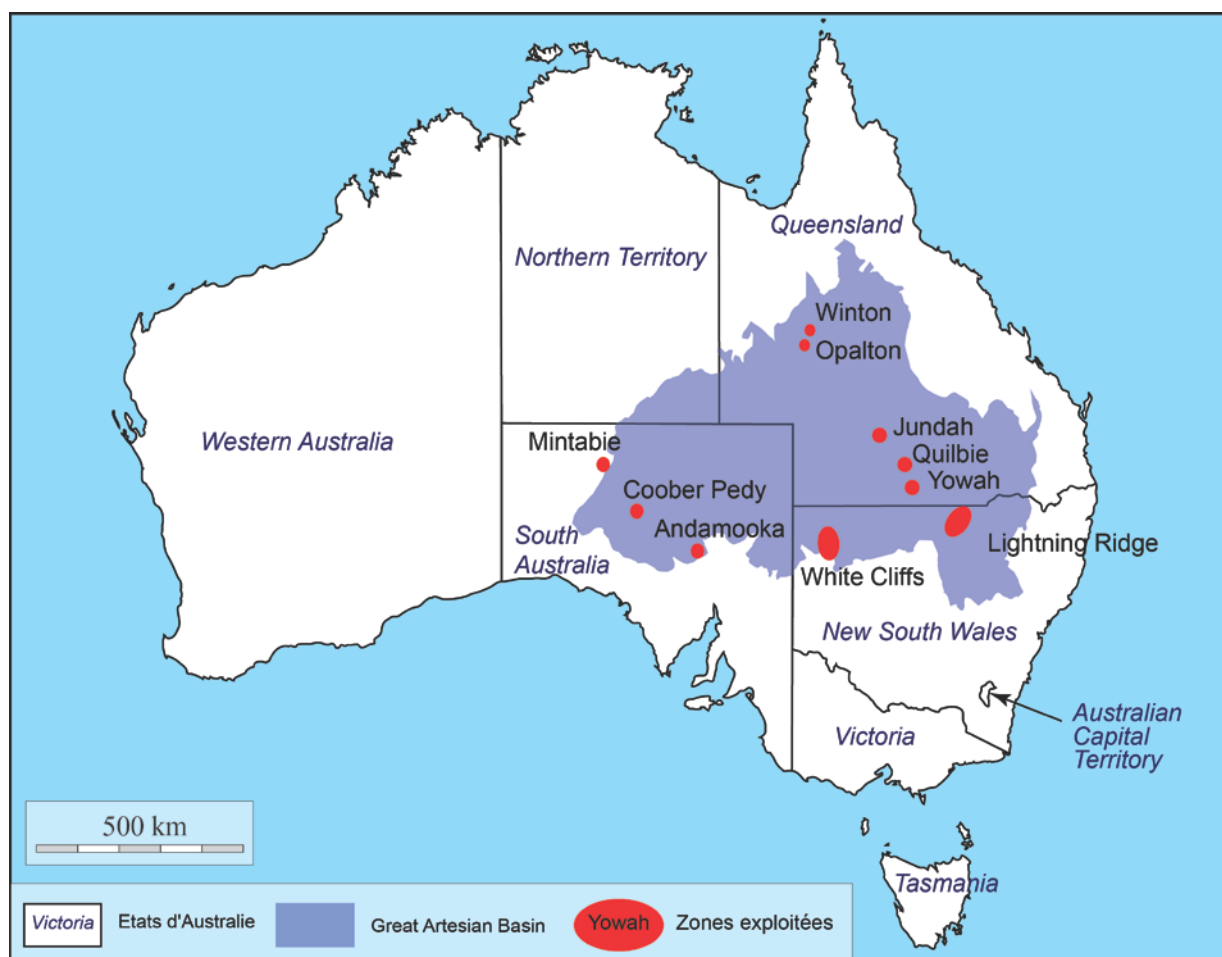


Figure I-12 : Carte des zones principalement exploitées en Australie, associées aux parties centrales du Great Artesian Basin (compilation de données de Landgrebe et al. (2013) et Rey (2013) sur fond de carte d-maps.com).

Dans le modèle proposé par Rey (2013), la subsidence du GAB pendant le Crétacé inférieur (entre 130 et 97 Ma\*) provoque une transgression permettant une sédimentation marine massive. Durant cette période, l'arc volcanique de Whitsunday, principalement actif entre 120 et 105 Ma (Bryan et al., 1997), est une source importante de sédiments volcanoclastiques. La mer continentale stagnante qui, à cette époque, forme le GAB, favorise la production de pyrite biogénique. L'arrêt des mouvements tectoniques provoque, durant le Cénomani (entre 97 et 93 Ma), la régression de la mer intérieure et l'érosion massive de l'arc volcanique apportant une grande quantité de sédiments volcanoclastiques (formant la Winton Formation). La période de surrection qui suivra durant le Crétacé supérieur et le début du Paléocène (entre 93 et 60 Ma) va exhumer les sédiments provoquant l'oxydation de la pyrite et la précipitation des oxydes de fer. Ces réactions créent un environnement acide accélérant l'altération des feldspaths et cendres volcaniques en kaolinite et smectite, relâchant de la silice (Figure I-13). Cette silice précipite sous forme d'opale dans la subsurface, associée au front redox (front d'oxydation). Depuis 60 Ma, la surrection s'est stoppée et les sédiments fluvio-lacustres cénozoïques protègent les couches d'opales.

\* Ma = millions d'année



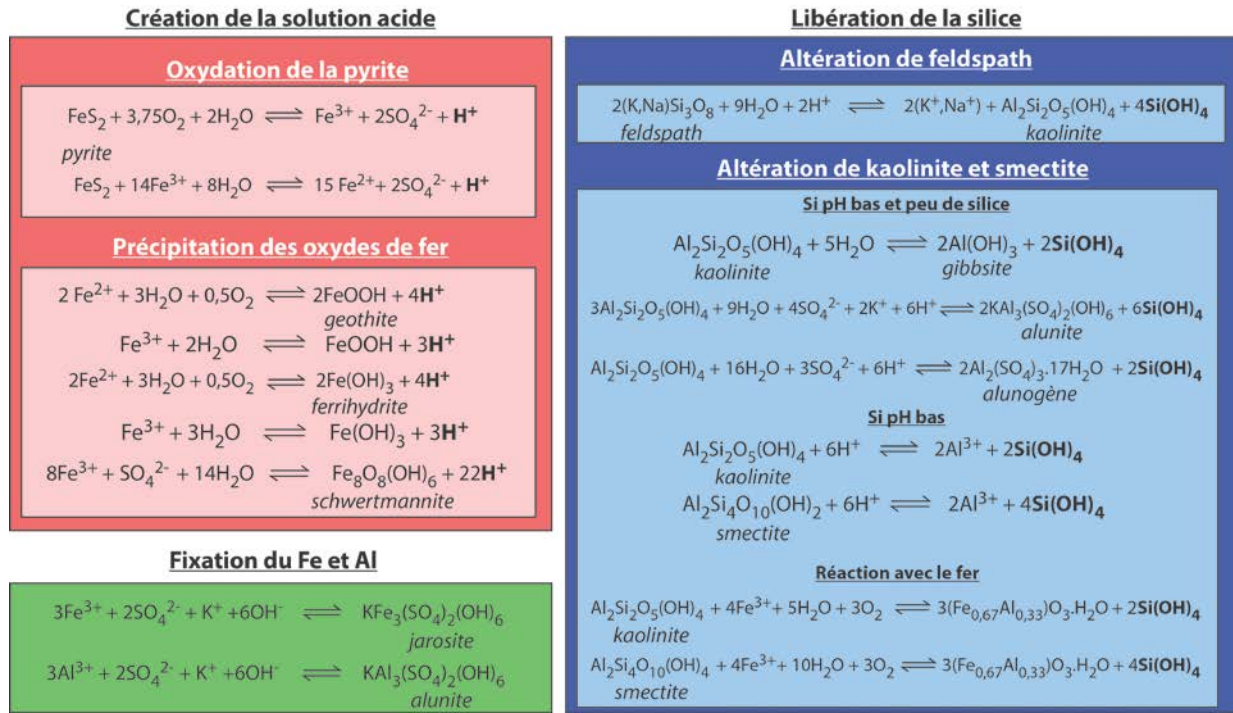


Figure I-13 : Suite de réactions identifiée par Rey (2013) permettant la création d'une solution acide, la fixation des impuretés (Fe et Al) ainsi que la libération de la silice pour la formation des opales australiennes.



## c) Biogénique

Les processus biogéniques ne sont pas associés à des phénomènes de libération de silice particuliers. Même si les bactéries ou autres êtres vivants dans le sol peuvent participer de façon importante à la mise en solution de la silice, il est question ici des processus biologiques permettant sa précipitation.

Les premières traces de silice biogénique se trouvent dès le Cambrien, avec la présence de squelettes d'éponge. Les spicules de ces spongiaires sont composés d'opale. La consommation de silice par les éponges peut être visible notamment dans les mers intérieures ou lacs, comme dans le lac Baïkal où la concentration en silice (de 2 à 4 mg.l<sup>-1</sup>) est beaucoup plus basse que celle de ses tributaires (7-10 mg.l<sup>-1</sup> ; Iler 1979b). Depuis l'apparition des radiolaires (Ordovicien) et des diatomées (Jurassique), ce sont ces êtres unicellulaires qui produisent la majorité de la silice biogénique, et vraisemblablement la plus importante production de silice sur Terre. La production annuelle de silice biogénique est estimée à 400 millions de tonnes qui sont ensuite enfouis dans les sédiments marins (DeMaster, 2014).

Les diatomées (des algues unicellulaires microscopiques) sont la principale source de silice biogénique. Elles constituent la super-classe des bacillariophytes qui comptent plus de 10000 variétés vivant dans divers environnements (eau douce ou salée). Toutes possèdent un squelette de silice, appelé frustule, qui varie de forme selon l'espèce (Figure I-14). Ces algues peuvent précipiter de la silice même dans des environnements peu concentrés, loin de la saturation de la silice (Iler, 1979b). Ces algues unicellulaires possèdent des organites (appelés silica-deposition vesicle : SDV) où des protéines font augmenter la concentration d'un facteur 10 (voire 1000). Ces SDV créent un environnement capable de provoquer la sursaturation en silice, permettant ainsi la polymérisation jusqu'à des nanograins de 1 à 10 nm. Ensuite, d'autres protéines vont permettre d'augmenter la taille des grains jusqu'à 10-100 nm (DeMaster, 2014). Des processus similaires dans les radiolaires (zooplancton) existent pour constituer leur squelette. Les squelettes de ces êtres unicellulaires peuvent former des dépôts de silice très importants comme le massif de Monterey, en Californie (Bramlette, 1946; Murata et Randall, 1975; Murata et al., 1977; Compton, 1991). Ces dépôts forment des roches comme la diatomite, une roche claire, friable et très légère utilisée comme abrasif ou insecticide naturel.

De la silice biogénique se trouve dans de nombreux autres êtres vivants, allant du concombre de mer au virus (Iler, 1979b). Les plantes terrestres produisent également de la silice sous forme de phytolithes de taille micrométrique se formant dans les parties aériennes des plantes (tiges et feuilles). Leurs formes varient de façon importante en fonction des espèces (Iler, 1979b; Crespín, 2008; Sylvestre, 2008; Alexandre et al., 2012). Un bambou (le tabasheer) possède même une concentration exceptionnel de silice, jusqu'à 99,9 % de SiO<sub>2</sub> de la part inorganique. Cette silice est sous forme de fibres constituées d'amas de particules de 10 nm (Jones et al. 1966; Iler 1979b).

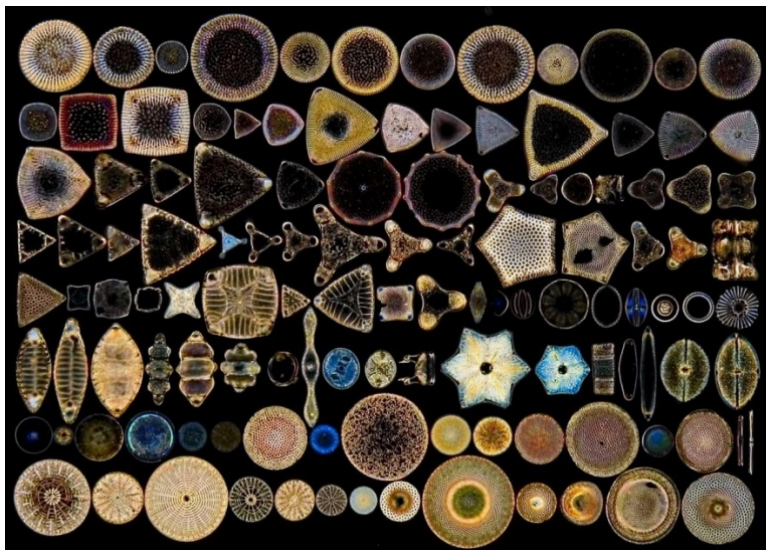


Figure I-14 : Exemples de morphologies de frustules de diatomée, composés de silice amorphe (photo : Mauro Macellari)

## d) Transformations diagénétiques

Il a été thermodynamiquement montré que l'opale-A se transformait par diagenèse en opale-CT. Ces opales-CT peuvent ensuite se transformer en calcédoine par le même processus (Williams et Crerar, 1985; Landmesser, 1995). Ce processus diagénétique a été observé dans les sédiments marins récents et anciens (Murata et Larson, 1975; Murata et Randall, 1975; Murata et al., 1977; Hein et al., 1978; Behl, 2011; DeMaster, 2014; Meister et al., 2014). Cette transformation de l'opale-A en opale-CT commence vers 35-50 °C (DeMaster, 2014) mais il a été observé des changements à des températures plus basses (de 17-21 °C par Matheney et Knauth, 1993 ; 0-4°C par Botz et Bohrmann, 1991). Cette transformation est un processus de dissolution-reprécipitation qui est sensible à la chimie de l'eau environnante. La présence de base et de magnésium paraît catalyser la réaction, alors que la présence d'aluminosilicate a l'effet inverse (Kastner et al., 1977; Hinman, 1990, 1998). La transformation de l'opale-CT en calcédoine est fortement dépendante de la température. Les expériences de laboratoire ont montré qu'à 200°C, cette transformation prend plusieurs décennies alors qu'à 20°C, elle prendra plus de 200 millions d'années (DeMaster, 2014).

Ces transformations ont été observées sur la formation de Monterey, en Californie, où des dépôts de diatomite ont subi la diagenèse. Cette formation, possédant un intérêt économique certain (réservoir pétrolier), est composée de roches principalement siliceuses. Celles-ci proviennent du dépôt miocène de diatomite dans le bassin sédimentaire. Quelques strates sont composées de cendres volcaniques. À Monterey, les étapes des différentes transformations entre les polymorphes de la silice (de la silice amorphe au quartz) sont visibles (Bramlette, 1946; Murata et Randall, 1975; Murata et al., 1977; Pisciotto, 1981; Compton, 1991; Behl, 2011).

Le processus diagénétique est également observé dans les sédiments marins profonds où la silice biogénique (opale-A provenant principalement des diatomées) est transformée en opale-CT et parfois quartz (Weaver et Wise, 1973; Hein et al., 1978; Hesse, 1989; Botz et Bohrmann, 1991; Schmidt et al., 2001).

Sous l'effet de la diagenèse, l'opale biogénique (opale-A) est transformée en opale-CT, et dans les parties profondes, en chert. Le terme chert est souvent utilisé selon la définition de Folk (1980) qui désigne les roches sédimentaires issues de la précipitation chimique de silice et qui sont essentiellement monominérales et composées principalement de quartz microcristallin (avec des cristaux de taille inférieure à 20 µm) et parfois de mégaquartz (taille supérieure à 20 µm). Perry et Lefticariu (2014) élargit cette définition en y incluant les roches siliceuses remplaçant des sédiments préexistants ou d'autres roches (comme les sédiments d'origine volcanique). Les cherts (que l'on retrouve jusque dans l'ère précambrienne) ont une importance significative dans la reconstruction paléoenvironnementale de cette époque. Ils permettent de préserver des traces d'organismes ainsi que la signature géochimique existant lors de leur formation (Maliva et al., 1989, 2005; Robert et Chaussidon, 2006; Perry et Lefticariu, 2014).

## IV- La silice martienne

La présence de silice sous sa forme amorphe sur Mars a été proposée en s'appuyant sur des arguments géochimiques (McLennan, 2003) et des preuves d'activité hydrothermale passée (Farmer, 1996). En 2008, la présence de silice sur Mars a été confirmée grâce à sa signature infrarouge via des instruments embarqués sur les sondes orbitales et les rovers (Milliken et al., 2008; Squyres et al., 2008). Cependant, la nature exacte de cette silice (opale, calcédoine ...) reste inconnue, ce pourquoi il est fréquemment rencontré le terme « opaline silica » pour désigner la silice amorphe hydratée détectée.

### 1°) Méthodes de détection

Les identifications de silice sur la surface de Mars sont principalement faites grâce aux spectro-imageurs. Ces instruments ont pour but d'acquérir une image de la surface planétaire en plus des propriétés spectroscopiques. En effet, pour chaque pixel de l'image, un spectre est mesuré. Ceci permet d'acquérir ce qui est appelé un cube (une dimension spectrale en plus des deux dimensions d'une image). Il existe deux principaux types de spectro-imagerie, l'imagerie multispectrale qui utilise des capteurs à bande spectrale large et non contigu et l'hyperspectrale qui utilise des capteurs à bandes étroites et contigus. Grâce à ces instruments, il est possible d'avoir la signature spectroscopique (notamment dans l'infrarouge) de la surface. La comparaison des spectres acquis par les spectro-imageurs avec les bibliothèques spectrales des minéraux connus (les plus utilisées pour la silice étant RELAB et celle de l'USGS ; Clark et al. 2007; Pieters 2010), permet de déterminer quel minéral constitue la surface (Figure I-15). Sachant que l'identification minéralogique se base principalement sur les signatures infrarouges de la surface, on parle de détections.

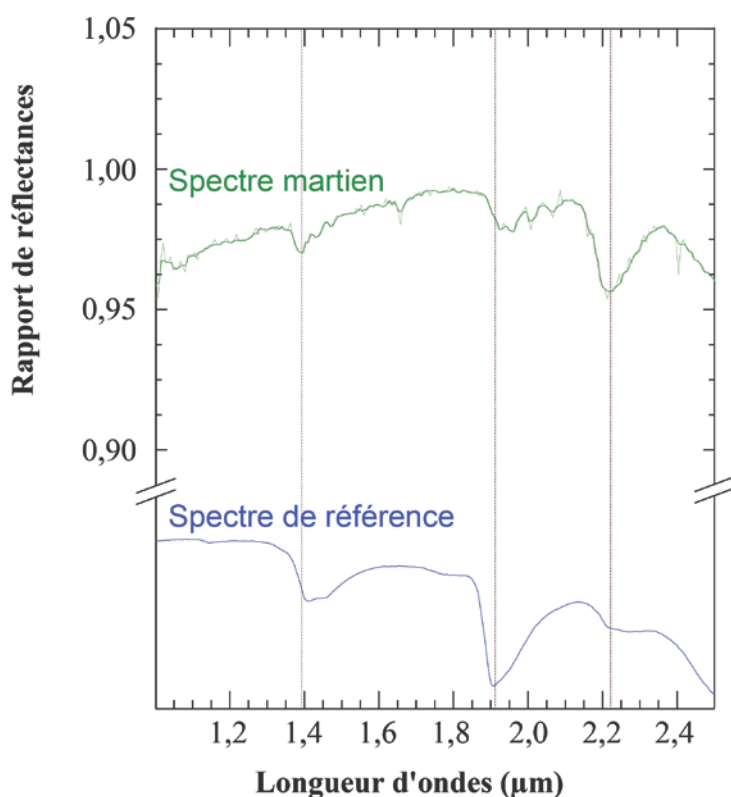


Figure I-15 : Spectre acquis par CRISM sur la région de Melas Chasma (cube HRL44ac tiré de Le Deit et al. 2010) comparé avec un spectre de référence tiré de la bibliothèque RELAB.

Ces analyses peuvent être couplées à d'autres méthodes de caractérisations minéralogiques (comme la diffraction des rayons X ou la microanalyse X) embarquées sur les rovers. Ce couplage permet de mieux identifier la phase de silice, ainsi que sa chimie.

## 2°) Gisements de silice martiens

La silice martienne a été identifiée sur la surface de Mars dans plusieurs zones de la planète, mais essentiellement dans des cratères ou proche de la frontière dessinée par la dichotomie martienne\* (Figure I-16). Les premières détections de silice sur Mars ont été faites en 2008. En mai de cette année, Squyres et al. (2008) publie une détection *in-situ* grâce au rover Spirit dans le cratère Gusev. Cette silice, présente dans un sol blanchâtre exposé grâce à la trace de roue, est pure à  $\approx 98\%$ . Elle a également été observée dans un affleurement ayant une forme nodulaire. Les analyses en spectroscopie infrarouge confirment la présence de silice amorphe hydratée interprétée comme d'origine hydrothermale (Squyres et al., 2008; Rice et al., 2010a; Ruff et al., 2011).

En novembre, c'est l'analyse des données acquises par le spectro-imageur CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer sur la sonde Mars Reconnaissance Orbiter) sur les plateaux jouxtant les canyons de Melas et Juventae Chasma, que Milliken et al. (2008) détecte la présence de silice. Dans ce cas, la silice, associée à des sulfates de fer en stratification métrique sus-jacent à des coulées de lave, est interprétée comme de l'opale provenant de l'altération de basalte dans des conditions acides à basse température (Milliken et al., 2008). Cependant, Rice et al. (2013) remet en question la nature de cette silice. En effet, cette étude, qui prend en compte un large échantillonnage de silice suggère que celle détectée par Milliken et al. (2008) serait plus vraisemblablement du verre hydraté. Des strates riches en silice se retrouvent également sur tout le pourtour de Valles Marineris (Noctis Labyrinthus, Ius, Melas, Condor, Ganges, et Juventae Chasmata ; Bishop et al. 2009; Le Deit et al. 2010; Roach et al. 2010; Weitz et al. 2010, 2011, 2013, 2015).

Par la suite, diverses détections de silice ont été faites sur la surface de Mars (153 détections selon Carter et al. 2013). Dans Marwth Vallis, des indices de silice sont associés à la détection de montmorillonite (une smectite) et de kaolinite. Cette silice semble être un verre volcanique hydraté (McKeown et al., 2008, 2011). Sa présence est imputée à l'altération de cendres volcaniques (déposées en milieu aqueux) par des eaux souterraines (McKeown et al., 2009).

Dans le Nord de Syrtis Major, il a été détecté plusieurs zones riches en silice. Dans les cratères de Nili Fossae, ces indices de silice (interprétés comme de l'opale) sont associés à des minéraux indicateurs d'une altération à des températures entre 200°C et 350°C (Ehlmann et al., 2009). Des études ont également montré des dépôts de quartz et silice amorphe dans les zones de basse altitude du cratère Antoniadi. Ces dépôts sont interprétés comme éoliens et provenant de roches ayant connues une diagenèse poussée (Smith et Bandfield, 2012).

Un peu plus à l'est, dans Toro Crater, les détections de silice (interprétée comme majoritairement amorphe) et des minéraux hydratés, ainsi que les morphologies observés, suggèrent un système hydrothermal associé à l'impact (Marzo et al., 2010).

Plus au sud dans les plaines de Syrtis Major, dans la caldera de Nili Patera, les détections de silice sont restreintes à des zones interprétées comme les manifestations d'une activité hydrothermale (notamment des fumeroles éphémères) associée au volcanisme (Skok et al., 2010; Smith et al., 2013).

Dans Terra Sirenum, au sud du cratère Colombus, une butte composée de silice associée à des phyllosilicates ferro-magnésiens est interprétée comme le produit de l'altération par des eaux souterraines, impliquant des conditions acides (Wray et al., 2011; Smith et al., 2013).

Dans l'ouest d'Hellas Basin, un vaste dépôt de silice a été détecté (Bandfield, 2008). Cette silice n'est associée à aucun autre minéral ni aucune texture particulière. Ce dépôt provient vraisemblablement d'un remaniement d'anciennes roches riches en silice, ce qui ne permet pas de déduire une origine génétique certaine de cette silice (Bandfield, 2008; Bandfield et al., 2013).

---

\* Opposition nette entre l'hémisphère nord fait de vastes plaines à basse altitude et l'hémisphère sud caractérisé par des plateaux fortement cratérisés.

Au vue de tous ces gisements martiens, la silice semble, comme sur Terre, associée à divers processus géologiques allant de l'altération souterraine à l'hydrothermalisme. De plus, les processus de formation de ces silices sont principalement identifiés grâce aux minéraux qui lui sont associés. Une étude sur des environnements géologiques associés à la formation de la silice sur Terre pourrait apporter des indices pour identifier les processus menant à la genèse de celle-ci. Il est également possible que sa signature infrarouge (principal outil d'identification minérale sur Mars) enregistre les conditions de formation.



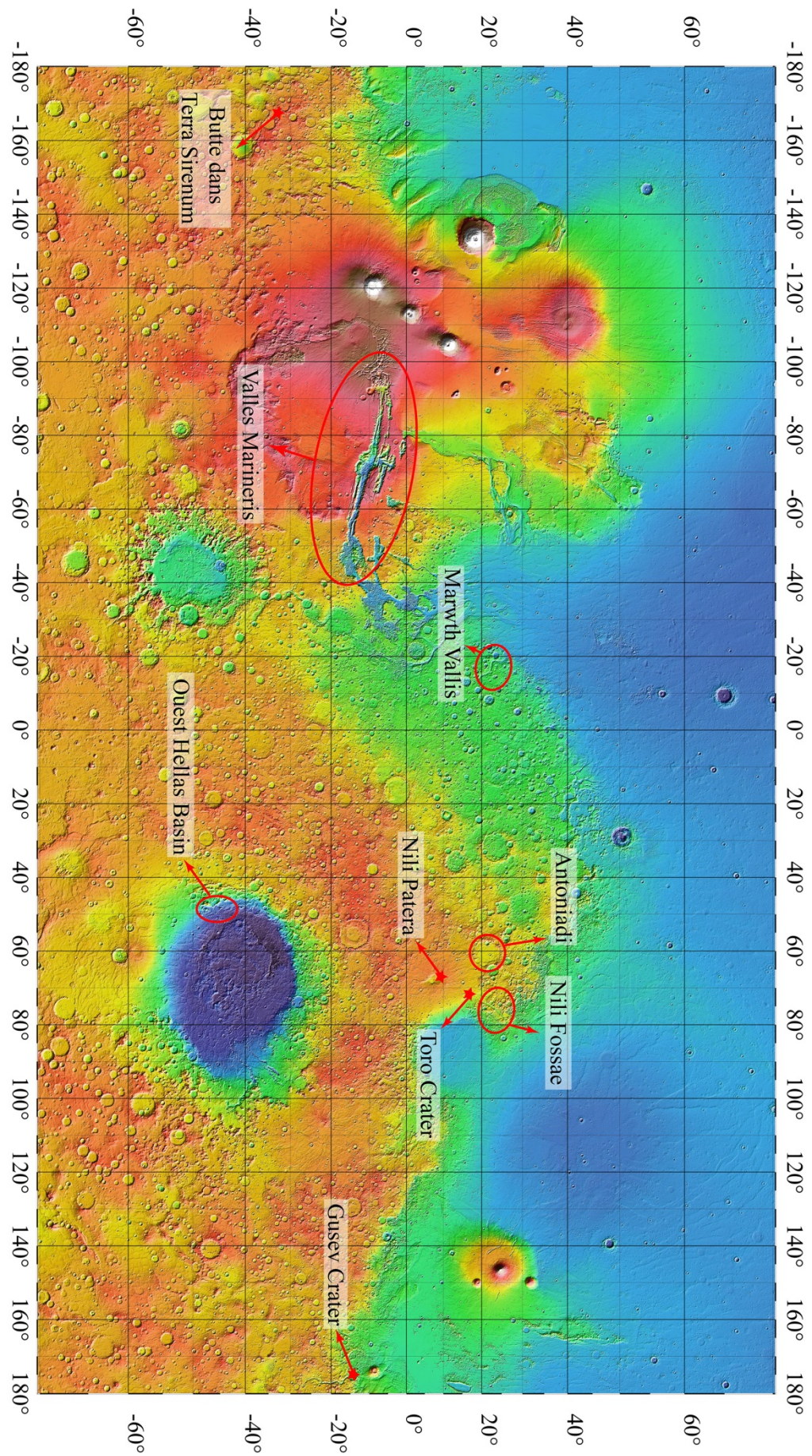


Figure I-16 : Carte des gisements de silice détectée sur Mars sur fond topographique mesuré par MOLA (Mars Orbiter Laser Altimeter)



*« Le monde n'existe que pour autant que nous sommes capable d'en produire une image »*

*C .G. Jung*

## **Chapitre Deuxième**

# **Méthodes analytiques pour l'étude de la silice et de sa formation**





## I- Méthodes d'analyses pétrologiques

Les méthodes d'analyses pétrologiques ont pour but d'observer les textures des roches, ainsi que d'identifier les minéraux qui la compose.

### 1°) Microscopie optique

#### a) Microscopie optique à lumière polarisée (MOLP)

##### i) Principe

Les microscopes pétrographiques, ou microscopes optiques à lumière polarisée, sont utilisés pour l'observation de lame mince de roche (réduite à une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ ). Les observations à l'échelle microscopique permettent de voir la relation entre les différents minéraux, et également d'identifier ces minéraux grâce à leurs propriétés optiques. La lumière est polarisée en amont ; on parle de lumière polarisée non analysée (notée LPNA). Si la lumière passe à travers un second polariseur (croisé à 90° par rapport au premier) après l'échantillon, on parle de lumière polarisée analysée (notée LPA). En lumière transmise (c'est-à-dire quand la lumière traverse l'échantillon), la LPA permet d'observer les couleurs de biréfringence qui dépend directement de l'indice de réfraction du minéral. D'autres propriétés optiques, comme le relief ou le pléochroïsme, permettent d'identifier les minéraux dans ces roches. Cependant, certains minéraux possèdent des propriétés optiques très proches, et il est nécessaire d'avoir recours à d'autres techniques (comme la spectroscopie ou des analyses chimiques) pour les identifier.

##### ii) Instruments utilisés

Pour les observations en lame mince des roches, il a été utilisé un microscope Olympus BH-2 qui permet des observations en lumière transmise et réfléchie.

#### b) Loupe binoculaire

##### i) Principe

Le loupe binoculaire, aussi appelée stéréomicroscope, est un type particulier de microscope qui est constitué de deux chemins optiques. Chaque chemin optique est destiné à un œil, ce qui permet d'avoir une perception stéréoscopique (vision des reliefs). Ce type d'appareil ne possède pas un grossissement très élevé (rarement au-dessus de 100 fois), mais permet en revanche d'avoir une vision fine des reliefs sur des objets petits. La loupe binoculaire est utilisée pour l'observation des inclusions dans les opales.

##### ii) Instruments utilisés

Plusieurs stéréomicroscopes ont été utilisés pour l'observation des opales et de leurs inclusions. Le premier est le modèle Wild Makroskop M420 de la marque Leica, et le second est une Stemi 2000-C de la marque Zeiss.

## 2°) Spectroscopie de diffusion Raman

## a) Principe

La diffusion Raman fut théorisée par les physiciens français Léon Brillouin (Brillouin, 1922) et autrichien Adolf Smekal (Smekal, 1923), mais sa première observation a été publiée par Chandrasekhara Venkata Raman en 1928 (Raman et al., 1928). Parallèlement, Landsberg et Mandelstam (1928) confirment l'observation de cet effet\*. De nombreux auteurs ont ensuite étayé ces observations (Cabannes 1928 ; Rocard 1928 ; etc) avant que le phénomène Raman tombe dans un sommeil latent. Il regagne de l'intérêt lors de l'invention du Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) qui permet d'avoir une source d'excitation parfaite pour observer l'effet Raman.

L'observation de la diffusion Raman nécessite d'exciter l'échantillon à analyser avec une source de lumière monochromatique puissante. En effet, la diffusion Raman est d'une intensité de plus de deux ordres de grandeur inférieurs à la diffusion dominante, la diffusion de Rayleigh. La diffusion Rayleigh est dite élastique, c'est-à-dire que l'énergie diffusée est égale à l'énergie absorbée. Sa contrepartie, la diffusion Raman, est une diffusion inélastique, donc l'énergie diffusée est différente de celle absorbée ; si l'énergie diffusée est supérieure à l'énergie absorbée, on parle de raie anti-Stokes, dans le cas contraire, on parle de raie Stokes (Figure II-1).

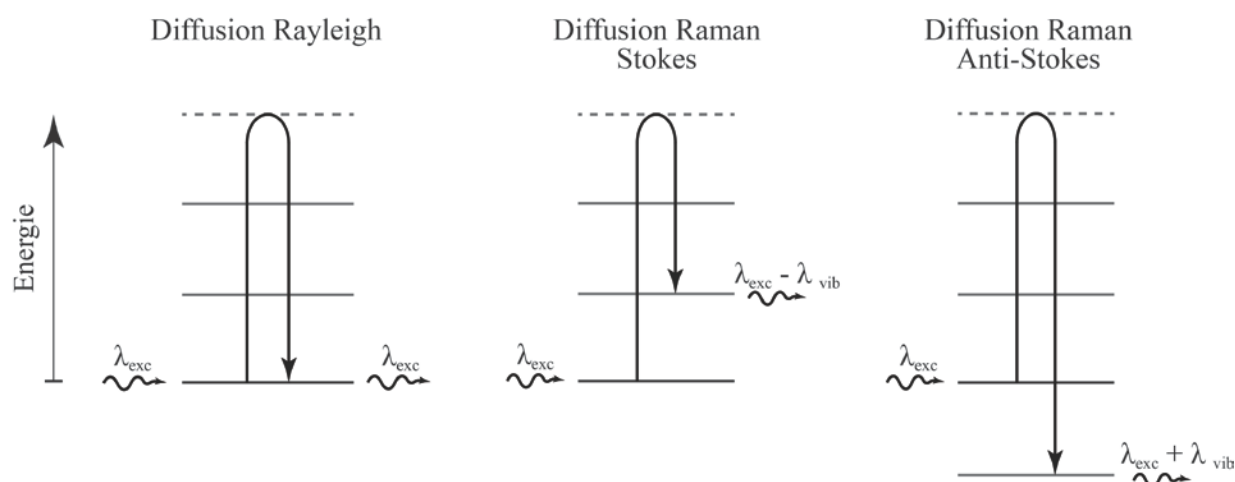


Figure II-1 : Description schématique du principe de la diffusion Raman en comparaison de la diffusion Rayleigh.  $\lambda_{exc}$  = la longueur d'onde de l'excitatrice ;  $\lambda_{vib}$  = longueur d'onde de la vibration.

Ce décalage entre l'énergie absorbée et l'énergie diffusée signale un échange d'énergie entre le rayonnement excitateur et le milieu excité. Ce décalage est lié aux vibrations du nuage électronique autorisées par l'architecture de la molécule et induites par le rayonnement incident. Ces vibrations sont donc caractéristiques des éléments composant la molécule, ainsi que de leur configuration, et sont par conséquent spécifiques au matériel analysé.

\* Anecdote : la première observation par Landsberg et Mandestam est datée au 21 Février 1928, alors que la soumission de l'article de Raman et Krishnan date du 16 Février 1928 (et sa publication le 31 Mars de la même année). La soumission du manuscrit de Landsberg et Mandelstam fut repoussée au 6 Mai car Leonid Issaakovitch Mandelstam décida de sauver un membre de sa famille d'une exécution. Ils perdirent alors leur statut de co-découvreurs.

## b) Mesures

Comme décrit précédemment, l'échantillon doit être excité par une source de rayonnement assez puissante pour que la diffusion Raman soit observable. Pour cela, le laser est une source idéale car elle est parfaitement monochromatique. Sa focalisation permet d'analyser des portions très précises d'un échantillon comme des inclusions. Cependant, des matériaux noirs ou métalliques sont difficilement analysables car ils absorbent (ou réfléchissent) une grande partie de la lumière. À condition de ne pas soumettre l'échantillon à des puissances laser trop fortes, cette méthode d'analyse est totalement non-destructive. L'échantillon à analyser est donc soumis à une source laser et le rayonnement diffusé est récupéré. Après la suppression de la bande de diffusion Rayleigh via un filtre notch, le signal passe à travers un monochromateur (par exemple, un réseau de diffraction) qui a pour rôle de trier les photons selon leurs longueurs d'onde (Figure II-2). Ensuite, chaque photon sera compté par le détecteur selon sa fréquence. Le spectre est ensuite construit en représentant le nombre de photons accumulés pendant le temps d'acquisition en fonction de la fréquence qui est, par convention, exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ .

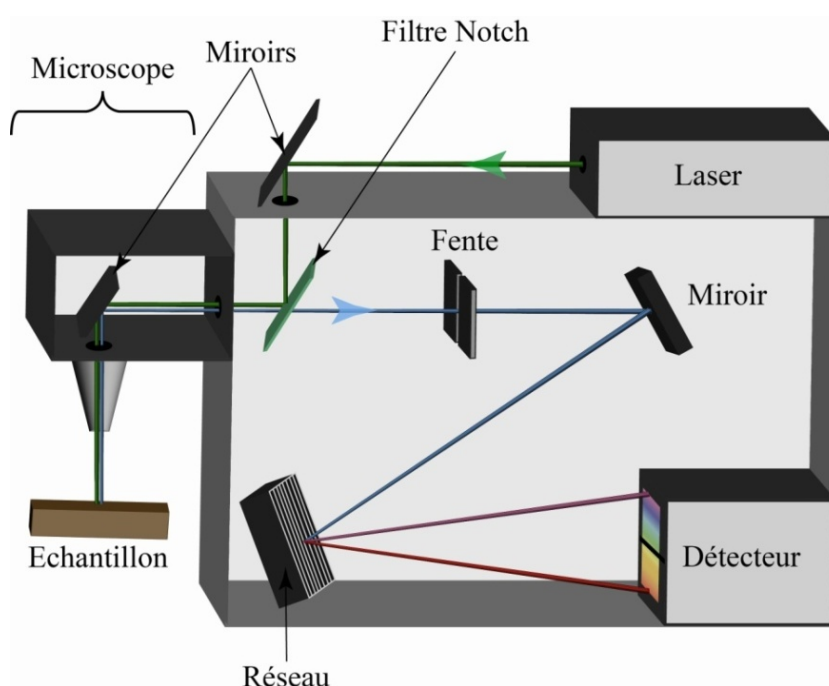


Figure II-2 : Représentation schématique d'un spectromètre Raman dispersif.

## c) Instruments utilisés

Pour cette étude, 2 spectromètres Raman ont été utilisés. Le premier est un spectromètre Raman à transformée de Fourier RFS 100 de la marque Brüker de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Il utilise un laser d'une longueur d'onde de 1064,39 nm de type Nd YAG. La puissance du laser peut être choisie jusqu'à 2 W, et la résolution de l'appareil atteint  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Il est possible de faire les analyses en le couplant à un microscope pour analyser des portions d'échantillon plus restreintes. Le second est un spectromètre Raman dispersif Labram de la marque Jobin-Yvon du Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes. Le laser excitateur est un laser à argon qui utilise principalement la raie à 514 nm avec une puissance de 50 mW. Ce spectromètre est couplé à un microscope pour des analyses précises. L'identification des minéraux se fait principalement en comparaison avec des spectres de référence. Dans cette étude, les spectres sont comparés à ceux du RRUFF, grâce au logiciel Crystal Sleuth.

### 3°) Microscopie électronique à balayage

#### a) Principe

Après la découverte de la dualité onde-corpuscule de l'électron par Louis de Broglie en 1924 (Thèse de doctorat qui lui a valu le prix Nobel de Physique en 1929), il a été soumis l'idée d'utiliser les électrons comme de la lumière dans un microscope optique. Les années suivant ces théorisations, il a été prouvé que des champs magnétiques ou électrostatiques pouvaient jouer le rôle de lentille pour un faisceau d'électrons. La longueur d'onde d'un électron étant bien plus petite (pour un microscope

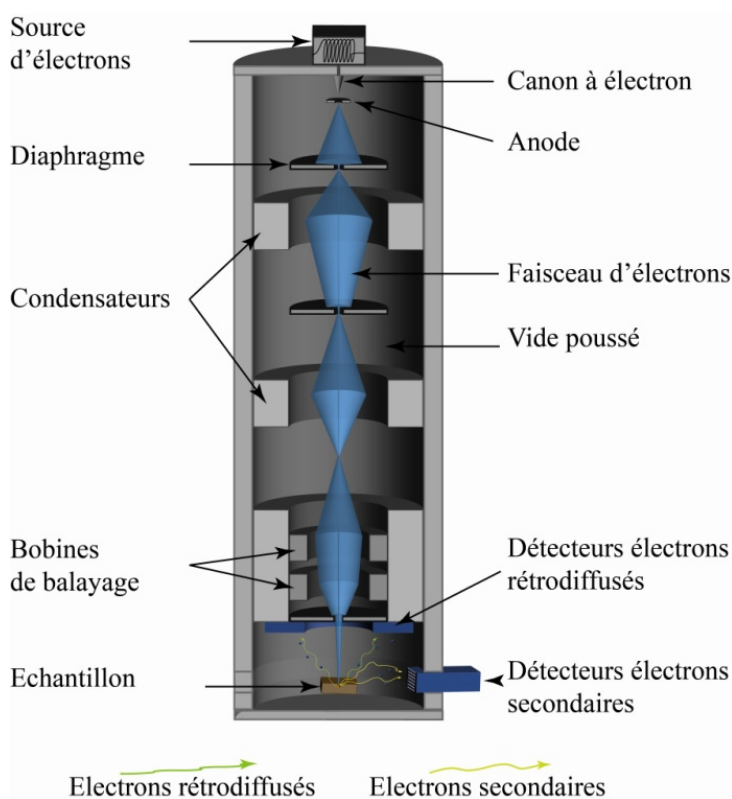


Figure II-3 : Représentation schématique du fonctionnement d'un MEB.

électronique à balayage, cette longueur d'onde est de l'ordre de  $10^{-11}$  m) que celle des photons (de l'ordre de  $10^{-7}$  m), la résolution des Microscopes Electroniques à Balayage (MEB ; pouvant atteindre des grossissements de l'ordre du million) est de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celle des microscopes optiques (limités à 2000 de grossissement). Le faisceau d'électrons est dirigé grâce à des « lentilles » électrostatiques ou magnétiques sur l'échantillon de sorte à quadriller la surface (d'où le terme de balayage). Les électrons interagissent avec le matériel qui compose l'échantillon et différents détecteurs captent les produits de ces interactions (Figure II-3). Les électrons secondaires permettent de visualiser la surface, alors que les électrons rétrodiffusés permettent d'avoir une approximation du numéro atomique moyen de la surface observée.

#### i) Microscopie en électrons secondaires

Lorsque le faisceau d'électrons frappe la surface de l'échantillon, les électrons peuvent céder une partie de leur énergie aux atomes du matériel analysé. Cette énergie apportée provoque l'ionisation des atomes qui vont éjecter un ou plusieurs électrons dits « secondaires » (Figure II-4). Ces électrons secondaires sont de faible énergie et ils ne peuvent pas, par conséquent, traverser une quantité de matériel élevée. Les électrons secondaires détectés proviennent donc essentiellement de la surface. Ces électrons sont attirés par une grille positivement chargée qui est placée devant le détecteur. La quantité d'électrons secondaires produits dépend de l'incidence du faisceau ainsi que de la position du détecteur. Les électrons provenant d'une surface se trouvant à l'opposé du détecteur auront plus de difficulté à atteindre ce dernier. De plus, plus le faisceau est rasant, plus le volume excité est grand, donc plus la surface apparaîtra claire. Les électrons secondaires permettent donc une visualisation de la topographie de surface de l'échantillon.

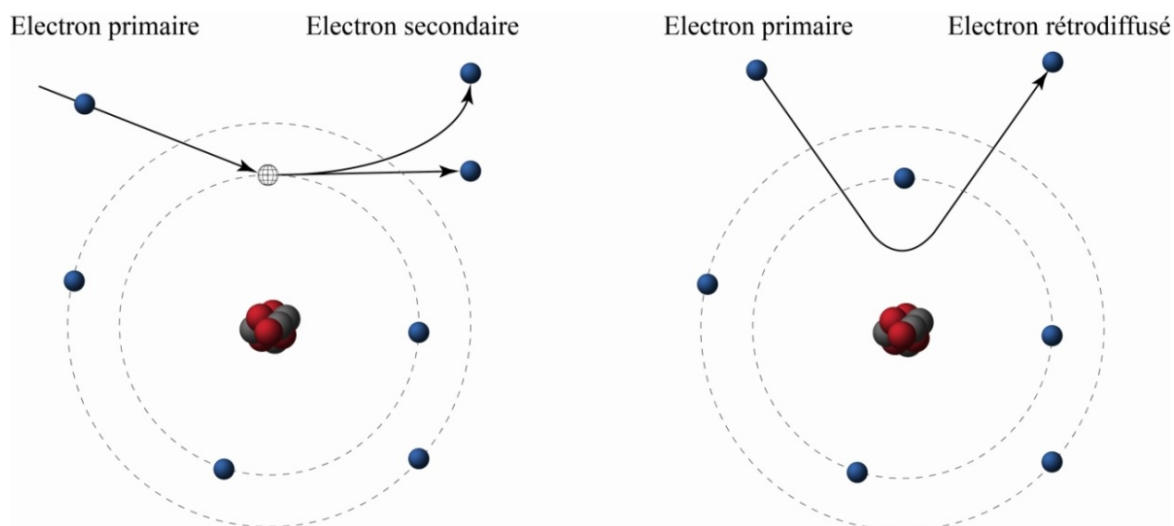


Figure II-4 : Représentation schématique de la création des électrons secondaires (gauche) et rétrodiffusés (droite).

## ii ) Microscopie en électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau qui sont diffusés par les atomes (Figure II-4). Cette interaction est élastique : l'électron ne perd pas d'énergie dans ce processus. De fait, les électrons rétrodiffusés possèdent une énergie équivalente à celle du faisceau, et peuvent donc provenir d'une profondeur plus élevée que les électrons secondaires. Ce « rebondissement » d'électrons dépend du numéro atomique moyen de la surface analysée. Plus les éléments composant l'échantillon ont un numéro atomique élevé, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés sera élevé. L'imagerie utilisant les électrons rétrodiffusés permet donc de faire une cartographie chimique qualitative. Cela permet de mettre en évidence des hétérogénéités chimiques dans l'échantillon.

## b) Mesures

L'observation via un MEB nécessite une préparation préalable de l'échantillon. En plus d'une éventuelle préparation visant à aplanir l'échantillon, il est nécessaire de métalliser la surface à analyser. Cette préparation consiste à déposer une couche de quelques atomes d'un matériel conducteur (carbone ou alliage d'or-palladium) sur la surface. Les échantillons sont posés sur des pièces métalliques (appelés « plots ») et fixés avec de la colle argentée. Tous ces matériaux conducteurs permettent le drainage des charges excédentaires dues au faisceau d'électrons incidents. Les zones de l'échantillon qui ne possèdent pas ces « voies de drainage » apparaissent extrêmement blanches au MEB. Ces accumulations de charges peuvent fortement altérer l'échantillon. Les différents échantillons sont placés dans la chambre d'analyse et le vide est fait.

## c) Instruments utilisés

Il a été utilisé deux microscopes électroniques à balayage dans cette étude. Ces deux appareils sont au Centre de micro-caractérisation de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes. Le MEB JEOL 5800 LV a été utilisé pour des observations chimiques sur les lames minces de roches. On a utilisé une accélération de 20 kV, avec une intensité de 0,5 nA. Le détecteur d'électrons secondaires est situé avec un angle (take-off) de 37° par rapport à la surface. Le second MEB utilisé pour l'observation plus fine de la structure des opales est un JEOL 7600 équipé d'une cathode à effet de champ (ce qui permet une résolution d'image plus élevée, le canon à électrons étant composé d'une pointe en tungstène très fine qui concentre le faisceau). L'accélération utilisée varie de 5 à 20 kV selon le type d'observation. Le take-off du détecteur est de 35°.

## II- Méthodes d'analyses chimiques

### 1°) Microanalyse X

#### a) Principe

Dans les années 40, divers spécialistes de la microscopie électronique (James Hillier aux USA, Vernon E. Cosslett en Grande-Bretagne ...) soumettent l'idée d'utiliser la réaction de l'échantillon sous un faisceau d'électrons pour étudier sa composition chimique. En 1949, Raimond Castaing présente au congrès de Delft le premier appareil permettant l'analyse chimique utilisant le rayonnement X émis par les matériaux sous un faisceau électronique. La mise en place du faisceau électronique est identique à celle d'un MEB (voir section 3°-a). L'analyse étant restreinte à une portion de l'échantillon de l'ordre du micromètre cube ( $\mu\text{m}^3$ ), on parle de microanalyse. Lorsque les électrons du faisceau rencontrent les atomes du matériau, ils peuvent éjecter un électron des orbitales internes (schématiquement, les plus proches du noyau, voir Figure II-5). Dans ce cas, un des électrons des orbitales plus externes vient remplacer l'électron éjecté. Pour cela, il cède, sous forme de rayonnement, l'énergie qui lui est nécessaire à cette transition (équivalent à la différence d'énergie entre les deux orbitales). Pour simplifier, les orbitales des plus internes au plus externes sont notées K, L, M et N. L'orbitale d'où l'électron est éjecté donne son nom à la transition observée ; une raie X provenant de l'éjection d'un électron de l'orbitale K sera nommée K. Les transitions les plus souvent observées sont les K, L et M (les transitions N étant de basse intensité et énergie). Le nom de la transition contient également une lettre grecque qui correspond à l'orbitale d'origine de l'électron de remplacement. Les orbitales L, M et N possèdent des sous-orbitales (3, 5 et 7 respectivement) ce qui implique qu'un électron provenant d'une orbitale n'aura pas forcément la même énergie que son homologue de la même orbitale, mais d'une sous-orbitale différente. Le nombre de transition possible augmente donc considérablement. Pour détecter les photons X créés par la réaction de l'échantillon sous le faisceau d'électrons, deux méthodes sont utilisées : l'analyse dispersive en énergie et la spectrométrie en longueur d'onde.

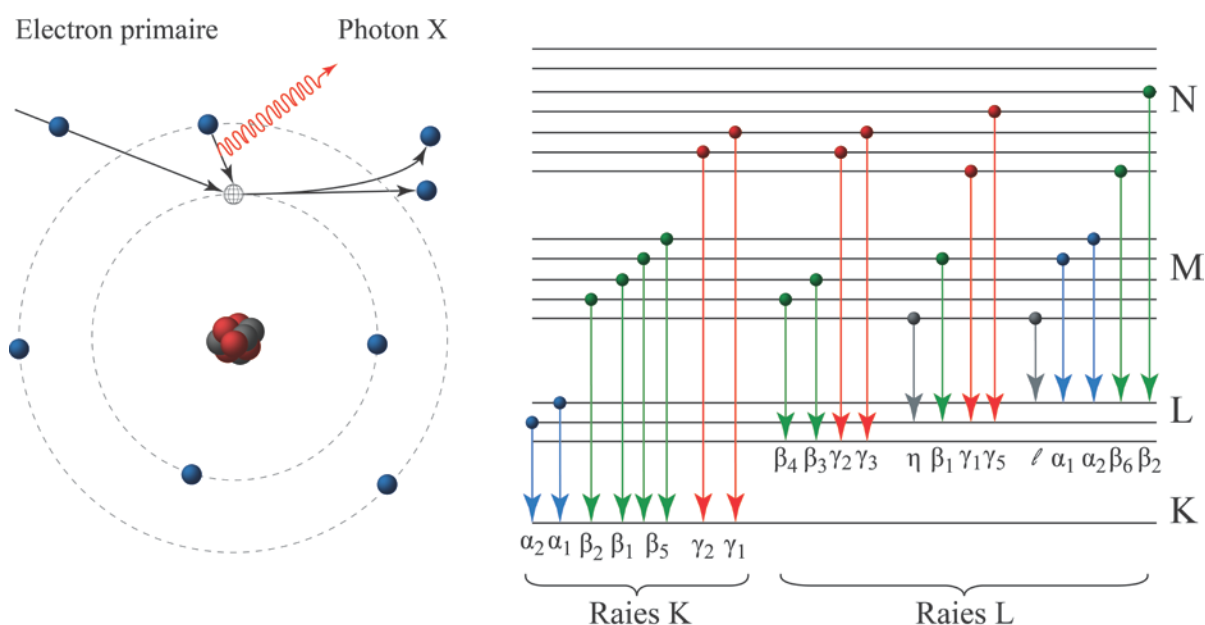


Figure II-5 : Représentation schématique du principe de l'émission d'un photon X lors de l'excitation d'un atome par un faisceau d'électron (à gauche). Nomenclature des raies K et L d'émission X selon la terminologie de Siegbahn (à droite).

b) Analyse dispersive en énergie  
(EDS : Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)

i) Mesures

Le détecteur utilisé pour l'analyse dispersive en énergie est composé d'un monocristal de silicium. Ce cristal est composé d'une zone dite morte, c'est-à-dire inerte, d'une zone semi-conductrice (qui va absorber les photons X) et d'une zone dopée, c'est-à-dire qui possède des électrons en nombre excessif (voir Figure II-6). Lorsqu'un photon X pénètre dans le cristal, il subit une absorption suivi d'une succession de réactions qui induit un nombre de paires trou-électrons. Les électrons vont se diriger vers la zone sous tension, tandis que les trous vont être comblés grâce aux électrons de la zone dopée. Cette différence pourra être mesurée grâce à la différence de potentiel qui est ainsi induite. Ce nombre de paires étant directement proportionnel à l'énergie du photon incident, la charge est donc également proportionnelle à l'énergie du photon X. Ensuite, un analyseur multicanal classe le nombre d'événements en fonction de l'énergie correspondante ; on obtient ainsi un spectre d'émission X. Pour éviter le bruit induit par l'électronique (qui peut être très supérieur à l'énergie des photons détectés), tout le dispositif est maintenu à basse température (avec de l'azote liquide). Les interactions avec l'atmosphère sont esquivées par la mise sous vide de tout l'appareillage. Par contre, le vide induit la mise en place d'une fenêtre qui permet d'isoler le détecteur et qui doit donc être transparente aux rayons X. Cette fenêtre détermine les énergies qui peuvent être détectées : une fenêtre en béryllium permet la détection des éléments dont la masse est supérieure au sodium et une fenêtre en polymère permet de baisser cette limite à la masse du bore (mais cette dernière est très fragile). Pour l'analyse quantitative, c'est la comparaison avec des standards bien définis qui permettent une quantification efficace.

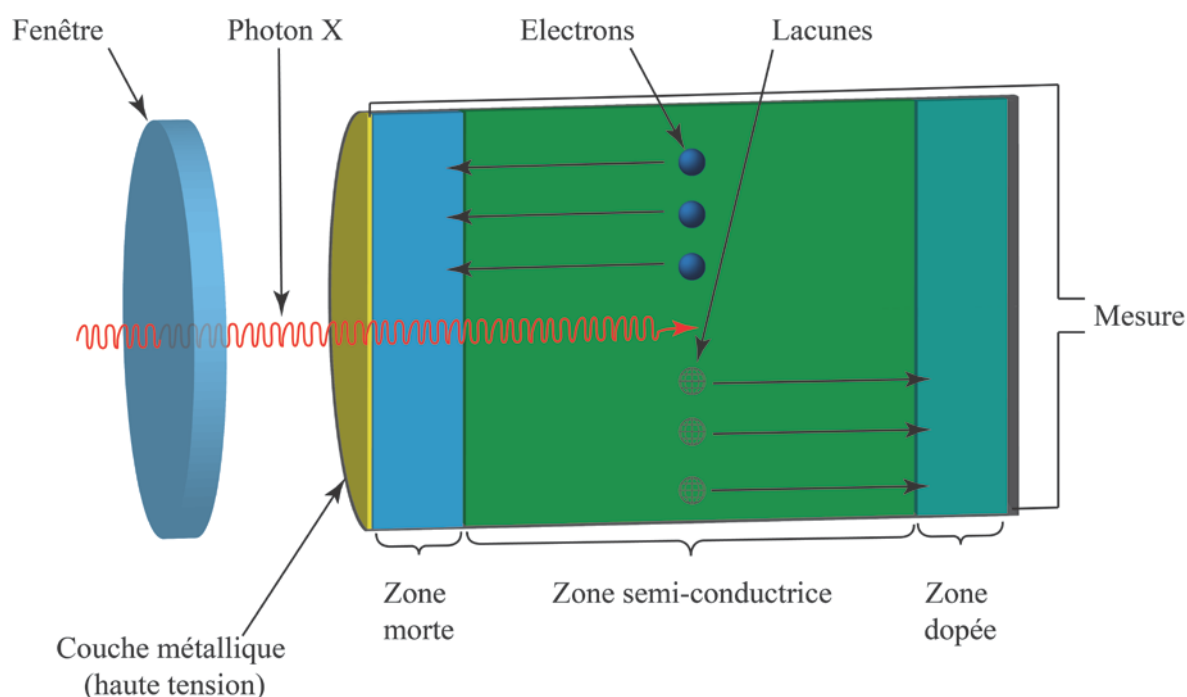


Figure II-6 : Schéma du principe de détection de photon X à travers un détecteur en analyse dispersive en énergie.

ii) Instruments utilisés

Pour les analyses chimiques à l'EDS, il a été utilisé un détecteur de type silicon drift de la marque française SAMx, qui permet d'avoir un comptage plus rapide. Cet EDS est installé sur un MEB JEOL 5800 LV, avec une tension de 20 kV et une intensité de 0,5 nA pour ce type d'analyse.



c) Microsonde électronique : Spectrométrie par dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectrometry)

i) Mesures

Le détecteur pour la WDS possède deux parties. La première sélectionne les longueurs d'onde à analyser : c'est un monochromateur. Celui-ci est composé d'un cristal dont les plans cristallographiques permettent d'obtenir une diffraction des rayons X. Le rayonnement sortant est donc monochromatique (une seule longueur d'onde). Selon la nature de ce cristal (donc selon les plans cristallographiques le caractérisant), le monochromateur peut diffracter une gamme précise du spectre X. Plusieurs monochromateurs dans une microsonde électronique permettent d'avoir une étendue d'analyse plus grande. Le rayonnement ainsi filtré est focalisé sur le détecteur *sensu stricto* (Figure II-7). Ce détecteur est un compteur proportionnel à gaz composé d'une enceinte métallique remplie d'un gaz noble (argon, krypton ou xenon) avec une électrode en son centre (chargée positivement). Les fenêtres d'entrée et de sortie (transparentes au rayon X) sont placées l'une en face de l'autre pour laisser les rayons interagir avec le gaz, mais également pour que les rayons non absorbés puissent s'échapper et éviter qu'ils provoquent des réactions avec le métal de l'enceinte. Le rayonnement provoque ensuite une série de réactions dans le gaz contenu dans l'enceinte. Ces réactions induisent une charge électrique (ou avalanche de Townsend) qui est recueillie par l'anode (électrode au centre). La tension est choisie pour obtenir une proportionnalité entre la charge mesurée et l'énergie du photon incident. Sachant que tous les photons arrivant sur le détecteur ont la même énergie (car ils sont de même longueur d'onde), on obtient un point du spectre à une énergie donnée. Le mouvement du monochromateur et du détecteur permet de balayer toute la gamme de rayons X, et d'avoir ainsi un spectre complet. La comparaison avec des standards permet une quantification efficace.

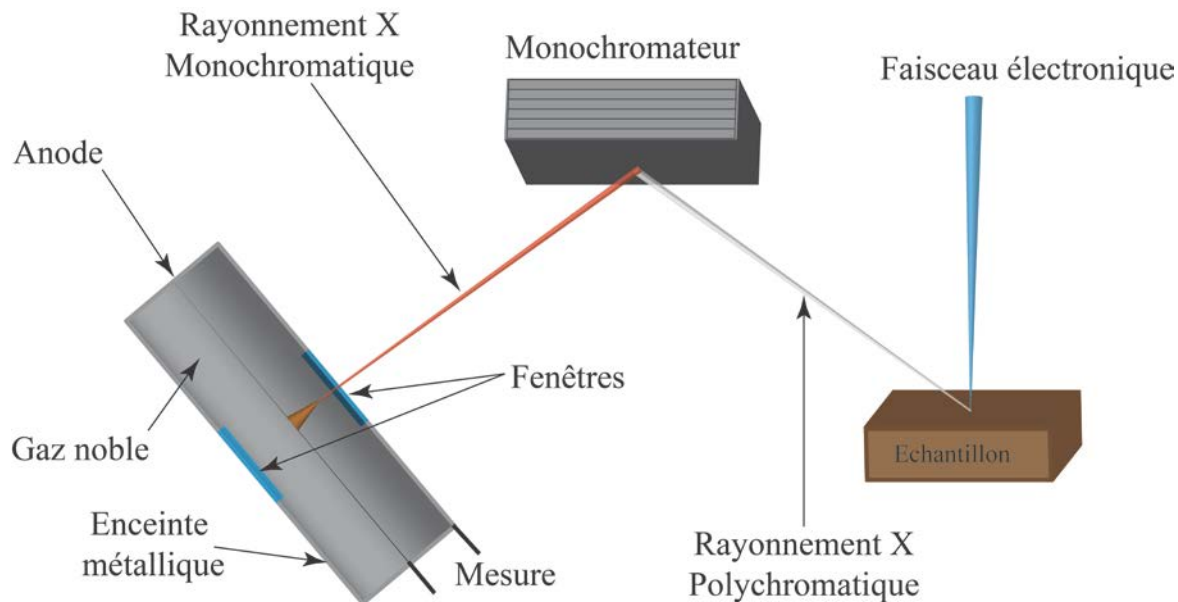


Figure II-7 : Schéma expliquant le principe de l'analyse dispersive en longueur d'onde.

ii) Instruments utilisés

Les analyses en WDS ont été effectuées à l'IFREMER de Brest sur une microsonde électronique Cameca SX 100, travaillant avec un filament en  $\text{LaB}_6$  pour générer le faisceau électronique. On a utilisé une tension de 15 kV et une intensité de 10 nA pour les analyses. Une métallisation carbone a permis de rendre l'échantillon conducteur à l'électricité.

## 2°) Spectrométrie à torche plasma

### a) Principe

La spectrométrie à torche plasma (ICP : Induced Coupled Plasma en anglais) est une méthode d'analyse chimique utilisant les propriétés des éléments après ionisation. L'échantillon (préparé selon l'analyse désirée) est injecté dans une torche à plasma qui permet d'ioniser les éléments qui le composent. Pour cela, la torche doit monter à une température de plus de 6000 K pour que tous les éléments soient ionisés. L'échantillon est introduit dans le plasma parallèlement au gaz plasmagène sous forme de liquide ou de solide (voir Figure II-8). Dans les deux cas, il est nécessaire que les particules soient assez fines pour un rendement d'ionisation élevé. Un tri est parfois fait par le nébuliseur placé en amont, qui a pour rôle de passer l'échantillon (quand il est sous forme liquide) à l'état d'aérosol. Après le passage par la torche plasma, les éléments ionisés sont acheminés vers l'analyseur qui trie et détecte les ions. Deux types de spectrométrie ICP existent, mais seule la spectrométrie de masse a été utilisée.

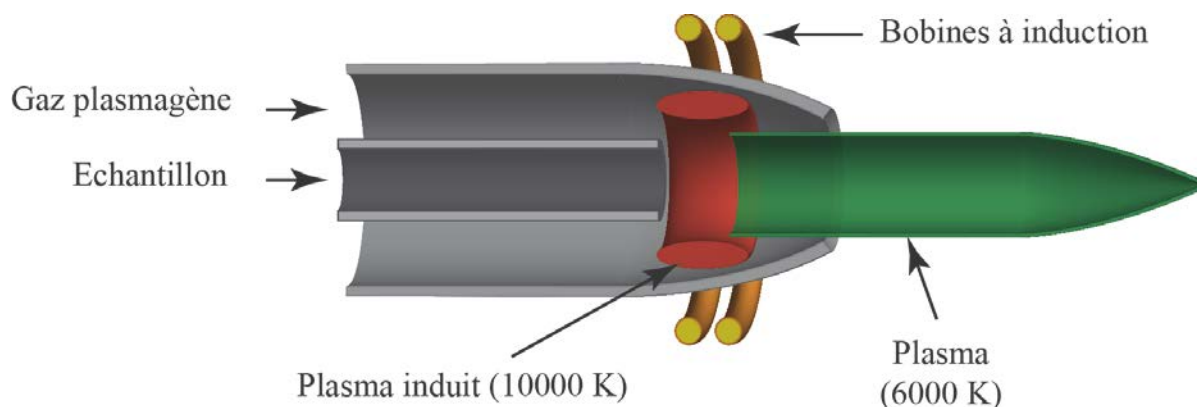


Figure II-8 : Schéma d'une torche à plasma utilisée pour les analyses chimiques.

### b) Spectrométrie de masse

#### i) Mesures

L'extraction de la matière peut se faire de différente manière. Il est possible de dissoudre la matière dans des solutions et de faire passer cette solution dans l'ICP. Dans cette étude, c'est une extraction par ablation laser qui a été préférée. Cette méthode utilise un laser pulvérisant une infime partie de l'échantillon (permettant une analyse ponctuelle) qui est ensuite acheminée vers la torche à plasma.

Pour la spectrométrie de masse, il est d'abord nécessaire de récupérer les ions de la torche à plasma. Pour cela, une série de lentilles électromagnétiques utilise les propriétés des ions chargés pour les accélérer. Ensuite, ces ions sont filtrés via un quadripôle. Ce dispositif de triage consiste en 4 barres métalliques, idéalement de section hyperbolique. Un courant électrique circule dans ces barres. Les électrodes sont couplées deux par deux avec le courant, il existe donc un champ quadripolaire (quatre pôles) entre les électrodes. Le courant appliqué est alternatif, impliquant que les ions passant entre les électrodes se voient tour à tour attirés (et repoussés) par une électrode et son opposé. Cette trajectoire oscillante est dépendante du rapport masse/valence ( $m/z$ ) de l'ion. Pour un courant donné, seuls les ions avec un rapport  $m/z$  passent la fente. Si l'ion possède un rapport différent, il sera soit très légèrement dévié par les électrodes et finira par heurter une électrode ou la fente de sortie, soit il sera fortement affecté par les oscillations et finira par sortir du quadripôle (trajectoire rouge sur Figure II-9). La

valence influe sur la sensibilité de l'ion aux champs électriques. Le réglage de la fréquence du courant alternatif appliqué aux électrodes déterminera le rapport  $m/z$  qui sera filtré. Pour chaque courant appliqué, le faisceau d'ions filtré finit par heurter le détecteur qui compte alors le nombre d'ions pour ce courant donné.

En sortie de l'instrument, les données sont extraites en coups par seconde (nombre de fois où le détecteur a été « frappé » en une seconde). Ensuite, un traitement informatique permet de déduire la concentration à partir de ces valeurs, celle d'un standard analytique (un échantillon dont les concentrations sont très bien contraintes) ainsi qu'un standard interne (un élément dans l'échantillon analysé dont on connaît précisément la concentration). Dans le cas de cette étude, il a été choisi de prendre le silicium comme standard interne, ainsi que le NIST 612a (Jochum et al., 2011) comme standard analytique. Une simple relation mathématique permet de calculer la concentration d'un élément. Pour faire ce traitement, j'ai d'abord développé une macro Excel car il n'existait pas au laboratoire de programme capable de traiter ces données. Par la suite, le laboratoire a fait l'acquisition de Glitter, un programme mondialement utilisé pour traiter ces données. Celles-ci ont donc été retraitées via ce logiciel pour permettre une comparaison semblable avec les autres études.

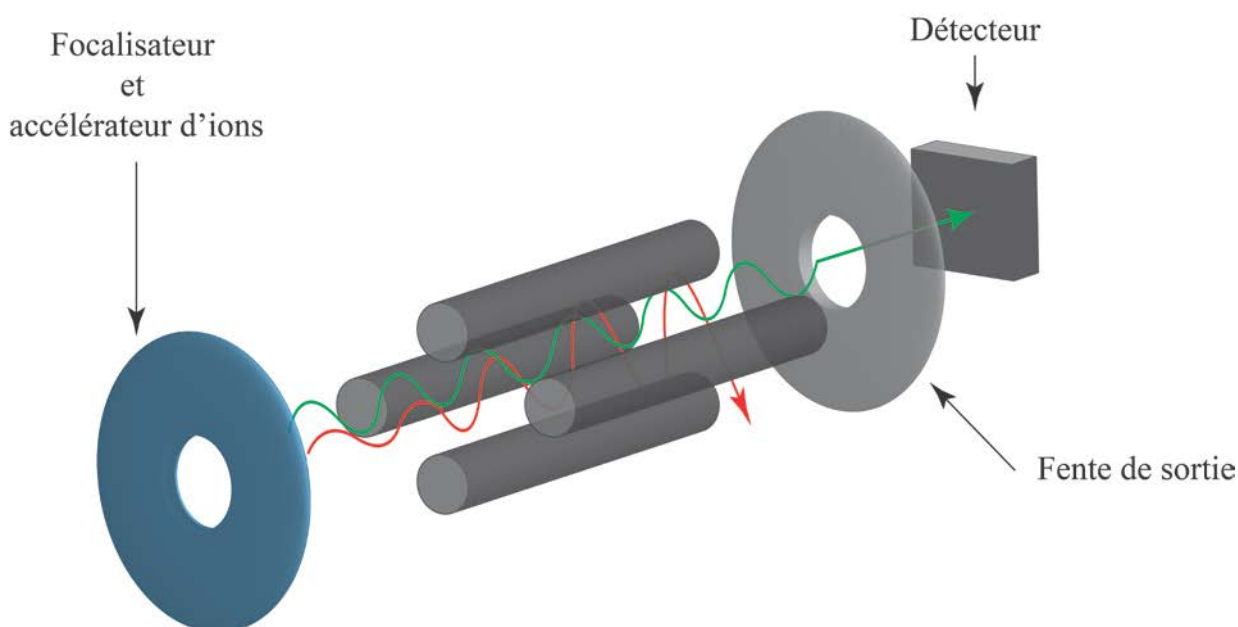


Figure II-9 : Schéma du principe de filtrage par un quadripôle. En vert, la trajectoire d'un ion stable, en rouge, un ion trop léger, qui sera éjecté.

## ii ) Instruments utilisés

L'instrument utilisé est celui installé au LPG Nantes depuis 2011, qui est un Varian 820-MS. Il est couplé avec un instrument d'ablation laser Analyte.G2 de la marque Photon Machine, qui possède un laser ArF à 193 nm.

### 3°) Analyse isotopique de l'oxygène sur la silice

#### a) Principe

Les éléments chimiques sont caractérisés par leur nombre de protons (noté Z). Cependant, le nombre de neutrons qu'il contient (noté N) peut varier impliquant une masse du noyau (appelé masse atomique, noté A,  $A=Z+N$ ) variable. Deux atomes du même élément (même Z) mais ayant une masse atomique différente sont appelés isotopes et sont notés  $^AX$  (où X est le symbole de l'élément). Certains isotopes sont radioactifs, c'est-à-dire que leurs noyaux sont instables et se désintègrent en un noyau stable. C'est le cas du  $^{14}C$  qui se désintègre en  $^{14}N$ . Dans le cas de l'oxygène utilisé ici, il existe 3 isotopes ( $^{16}O$  constituant 99,763% des atomes,  $^{17}O$  pour 0,0375 % et  $^{18}O$  pour 0,1995 %) qui sont tous stables (non radioactifs). La mesure des isotopes se fait par rapport à l'élément le plus abondant. Ces rapports sont ensuite rapportés à une référence bien connue. Dans le cas de l'oxygène, les rapports isotopiques se font par rapport à l'oxygène 16 ( $^{16}O$ ). La référence la plus communément utilisée est le SMOW (Standard Mean Ocean Water), qui est un standard synthétique correspondant à la composition isotopique moyenne des océans. Le rapport isotopique en oxygène 18 est notée  $\delta^{18}O$  et il est exprimé en pour mille (‰). Il se calcule selon la relation :

$$\delta^{18}O(‰) = \left[ \frac{\left( \frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\text{Echantillon}}}{\left( \frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\text{SMOW}}} - 1 \right] * 1000$$

L'intérêt de l'étude des rapports isotopiques sur les isotopes stables réside dans la légère différence de masse atomique impliquant de légers changements dans le comportement chimique des molécules les incluant. Lorsqu'une espèce chimique portant l'élément étudié change de phase (solide, liquide ou gazeux), les différents isotopes se répartissent différemment selon leur masse : c'est le fractionnement isotopique. Un fractionnement isotopique se fait également lors de la cristallisation ou la mise en solution d'un composé dans un autre. Ce fractionnement est fortement dépendant de la température et des composés impliqués. L'étude des rapports isotopiques permet d'approcher la température de formation d'un solide dans un liquide.

#### i ) Expression de la thermo-dépendance du fractionnement

Le fractionnement isotopique est défini par un facteur de fractionnement, noté  $\alpha$ , qui correspond au rapport entre les rapports isotopiques de chaque composé. Pour notre cas (la cristallisation de la silice dans une solution aqueuse), on exprimera :

$$\alpha_{SiO_2-H_2O} = \frac{\left( \frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{SiO_2}}{\left( \frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{H_2O}}$$

En développant les différentes expressions et en prenant en compte certaines approximations mathématiques (qui sont développées dans J. Crespin, 2008), il est possible d'exprimer la thermo-dépendance selon la loi :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1000 \ln \alpha_{\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}} = A \left( \frac{10^3}{T} \right)^2 + B$$

Avec A, le coefficient de fractionnement, et B une constante. Les paramètres A et B sont définis de manière expérimentale par de nombreuses études publiées (voir Figure II-10). Pour retrouver la température de cristallisation, il est essentiel d'avoir le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau qui permet la cristallisation de la silice.

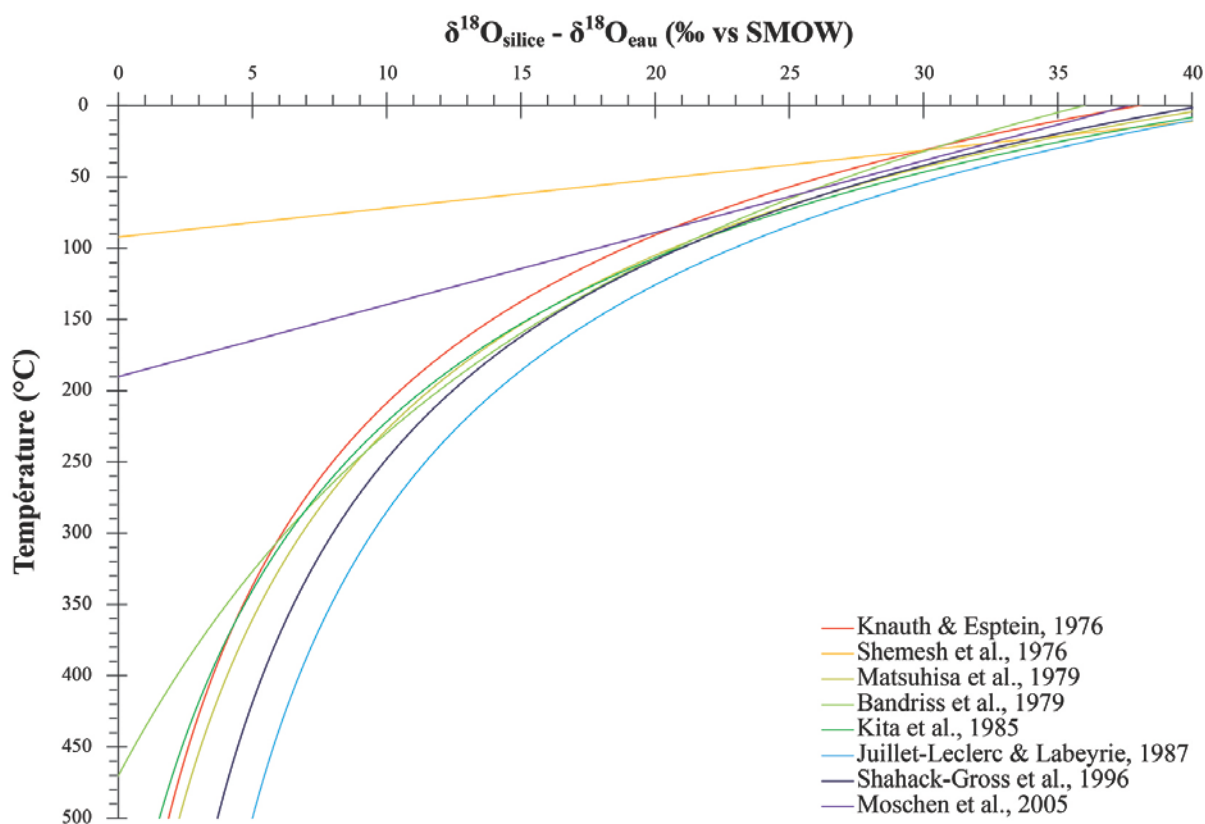


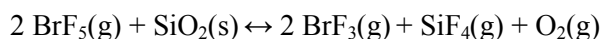
Figure II-10 : Thermo-dépendance de la différence entre les compositions isotopiques en oxygène de silice (biogénique et quartz) et de l'eau de formation. Les expressions tirées de Shemesh et al. (1992) et Moschen et al. (2005) divergent des autres expressions car elles sont issues de la régression linéaire de données sur les diatomées à basse température (donc, ne tenant pas compte des hautes températures).

## b) Mesure

Sachant que nous désirons analyser seulement l'oxygène contenu dans la silice, il est essentiel d'enlever tous les oxygènes qui ne font pas partie de la structure de la silice. Par exemple, ceux contenus dans l' $\text{H}_2\text{O}$  ou les groupements hydroxyles (OH) qui sont présents et qui pourraient avoir été échangés avec l'extérieur depuis la genèse de l'échantillon. Pour cela, nous avons utilisé la technique de HFD (Helium Flow Dehydration) décrite par Chaplignin et al., (2010). Il décrit le chauffage à  $1100^\circ\text{C}$  dans un four horizontal sous un flux continu d'hélium. Ce chauffage permet l'extraction de tous les

oxygènes échangeables (eau et groupements hydroxyles) contenu dans la silice. Dans cette étude, c'est un flux d'azote (lui aussi neutre avec la silice) qui a été utilisé.

Pour extraire les atomes d'oxygène de la structure de la silice, c'est la technique de fluorination-laser, décrite par Alexandre et al. (2006) et Crespin et al. (2008), qui a été utilisée. Cette analyse utilise le pentafluorure de brome (noté  $\text{BrF}_5$ ) pour dissoudre la silice et extraire l'oxygène sous forme de dioxygène ( $\text{O}_2$ ) selon la relation :



Cette attaque chimique est catalysée grâce à un laser infrarouge qui, en chauffant, permet la dissolution complète de la silice. Ensuite, dans la ligne chimique, les composés fluorés restants sont piégés grâce à des passages à basses températures (obtenues grâce à de l'azote liquide) et neutralisés avec du bromure de potassium (KBr). L'oxygène purifié obtenu est acheminé jusqu'à un spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse ionise le dioxygène et accélère les ions obtenus (comme dans le cas de la spectrométrie de masse décrite en II-2°-b) avant de les trier selon leur rapport masse/valence. Sachant que leurs valences sont toutes égales (car on analyse un seul type de composé), le tri se fera selon la masse. Le filtrage des ions dans ce cas n'est pas effectué par un quadripôle mais par un IRMS (Isotop-Ratio Mass Spectrometry). Ce type de filtrage consiste en un coude avec la source à une extrémité, le détecteur à l'autre, et il utilise un fort électroaimant (situé dans le coude) qui dévie les ions selon leur valence. Pour une valence donnée (choisie avec la puissance de l'électroaimant), les ions trop lourds heurtent la partie extérieure du coude, tandis que les ions trop légers heurtent la partie intérieure. Le spectromètre donnera les abondances en masse 32 ( $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ ), masse 33 ( $^{17}\text{O} + ^{16}\text{O}$ ) et masse 34 ( $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ ). Dans notre cas, nous ne nous intéresserons qu'au  $^{18}\text{O}$  car pour obtenir une valeur exploitable de  $^{17}\text{O}$ , il faut également piéger le fluorure d'azote qui interfère avec la masse 33 ( $^{14}\text{N} + ^{19}\text{F}$ ) et cela nécessite un montage supplémentaire lourd.

Le spectromètre analyse alternativement le dioxygène de la silice et le dioxygène d'un standard de composition isotopique contrainte. La composition isotopique est donc calculée avec cette différence. Elle sera ensuite rapportée à la référence internationale (le SMOW).

### c) Instruments utilisés

Toutes les mesures et préparations (chauffage et pesée) ont été faites au CEREGE (Centre de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement) sous la direction d'Anne Alexandre, avec l'aide précieuse de Corinne Sonzogni et Martine Couapel.

Il est utilisé un laser Infra-Rouge à  $\text{CO}_2$  produit par Merchanteck, avec une puissance nominale de 30 W (l'attaque se fait à environ un tiers de sa puissance) pour catalyser la réaction. Il est équipé d'une caméra associée à un logiciel de fonctionnement et de positionnement automatique, ainsi que d'un joystick pour mener à bien l'attaque laser. Toute la préparation et la ligne d'extraction de l'oxygène par fluorination-laser a été montée au CEREGE par Z. Sharp, d'après Sharp (1990), fin 2002, puis améliorée et calibrée par A. Alexandre en 2003.

Le spectromètre de masse utilisé est un Delta Plus à introduction double, ThermoQuest Finnigan. Le gaz de référence utilisé est le dioxygène Messmer.

### III- Méthodes d'analyse de fluides dans les silices

#### 1°) Analyse Thermo-gravimétrique (ATG)

##### a) Principe

La thermogravimétrie est une méthode permettant de mesurer la masse d'un échantillon en fonction de la température (Figure II-11). Le principe est très simple à mettre en place, il suffit d'intégrer une balance dans un four (Figure II-12). Malgré la simplicité du montage, il peut être complexe à mettre en œuvre. En effet, la balance doit pouvoir subir différentes températures (parfois élevées) sans être affectée sur sa précision. De plus, selon la configuration de l'appareil (balance verticale, horizontale ...), divers phénomènes physiques peuvent induire des imprécisions. Par exemple, la force d'Archimède (impliquant une force verticale) peut varier avec la température, via les variations de densité de l'atmosphère. La chambre d'analyse où se trouve l'échantillon est donc isolée pour éviter les variations atmosphériques. L'enceinte est purgée avec un gaz (si possible, neutre) pour éviter les réactions avec des composés. Cette méthode de caractérisation permet de quantifier les fluides s'échappant du matériel dans la gamme de températures étudiée. Pour identifier précisément la nature des volatils, une ATG peut être couplée à des spectromètres de masse ou des chromatographes.

Il est possible d'observer précisément les différents stades de la perte de masse en faisant une analyse différentielle (dérivée première) d'une ATG (appelé DTG). Une DTG montre des pics correspondant aux maxima d'éjection de masse (Figure II-11).

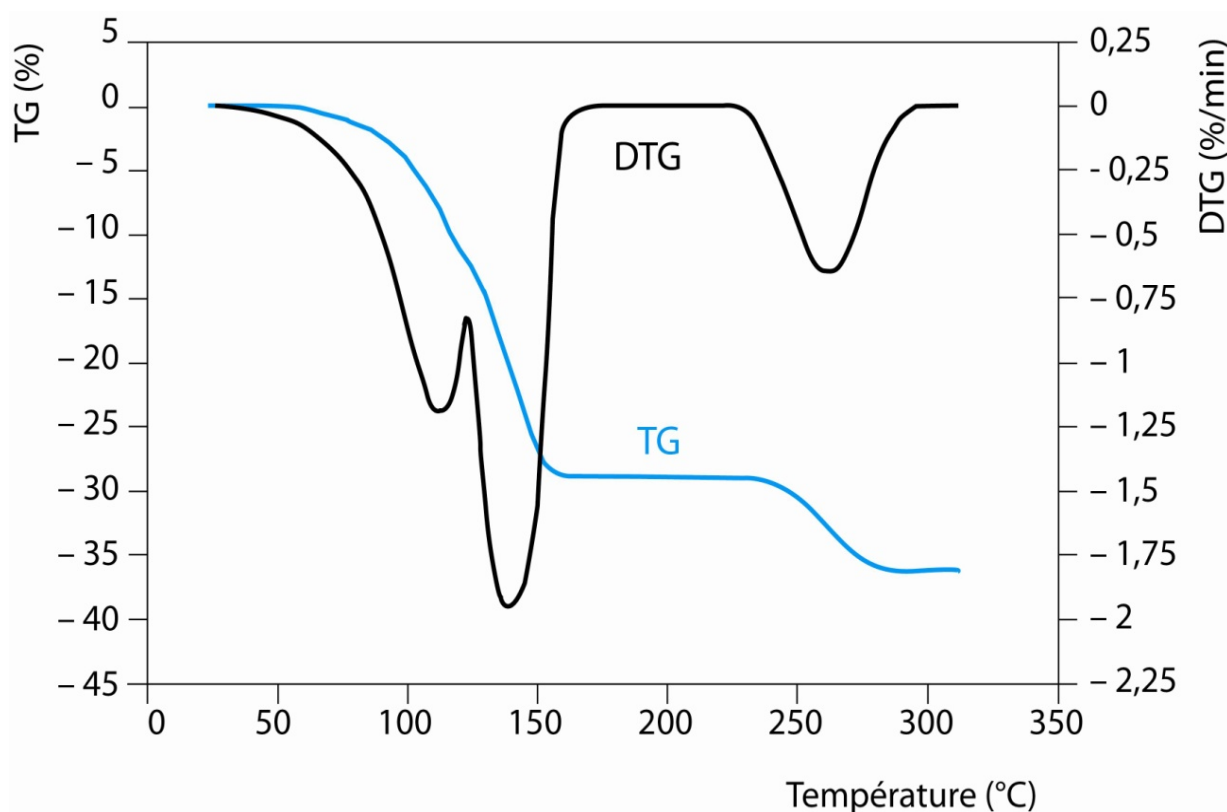


Figure II-11 : Exemple de TG et de DTG employé sur le sulfate de cuivre hydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). La déshydratation se fait en 3 étapes (à 70°C, 120°C et 220 °C ; source : Techniques de l'ingénieur « Thermogravimétrie »)



## b) Mesures

Pour corriger les différents phénomènes parasites, une première ATG est mesurée sans échantillon. Ce blanc sera soustrait de l'ATG de l'échantillon. Pendant la mesure, l'échantillon (soumis à des hautes températures) peut se fracturer et parfois éjecter une partie du matériel hors de la balance. Cela se caractérise par une baisse brutale de la masse mesurée qui peut être numériquement corrigée si la masse éjectée n'est pas trop importante. La vitesse de chauffage est également un paramètre important. Un chauffage trop rapide induit une probabilité de fracturation de l'échantillon plus élevée, ainsi qu'un chevauchement des différents stades de perte de masse. Au contraire, un chauffage trop lent demande un temps considérable (parfois plusieurs jours).

## c) Instrument utilisés

Les analyses thermogravimétriques ont été mesurées avec un Jupiter STA 449 f3 de la marque Netzsch. Il possède une résolution en masse de  $0,1 \mu\text{m}$  et  $0,001^\circ\text{C}$  en température. La chambre d'analyse est purgée à l'air sec pour évacuer les volatils extraits. Les échantillons sont placés dans des creusets en alumine pour l'analyse.

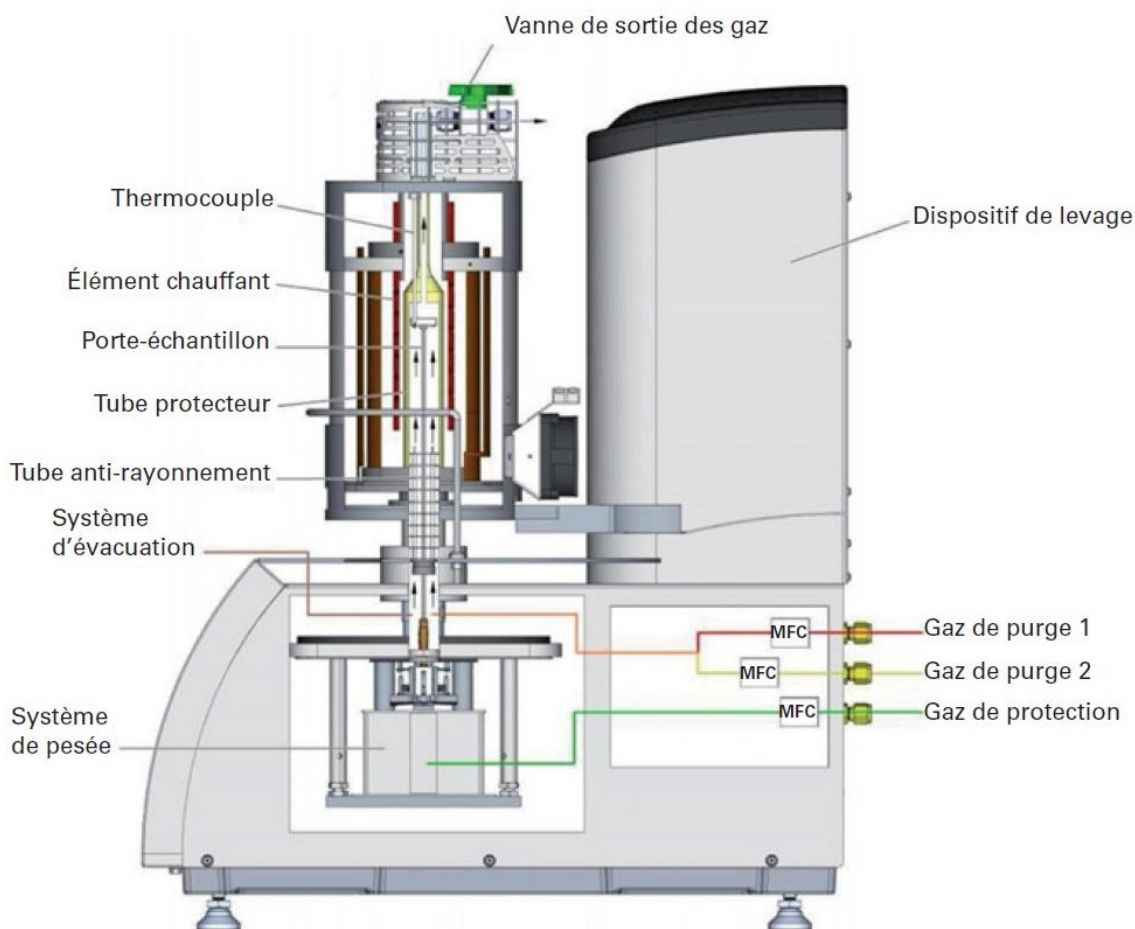


Figure II-12 : Exemple d'appareil de mesure thermogravimétrique commercialisé par Netzsch

(source : Techniques de l'ingénieur « Thermogravimétrie »)



## 2°) Spectrométrie d'absorption infrarouge

### a) Principe

William Herschel découvrit en 1800, grâce à un ingénieux système de décomposition de la lumière du Soleil par un prisme et avec des thermomètres, qu'il existe un rayonnement invisible, après le rouge, qui interagit avec la matière (Herschel, 1800). Il montra ainsi que la chaleur pouvait être transportée par un rayonnement non visible qui fut appelé plus tard « infrarouge ». Le domaine infrarouge est divisé en trois groupes : le proche infrarouge (de 12500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'infrarouge lointain (400-10  $\text{cm}^{-1}$ ). L'analyse de ce type de rayonnement est la spectroscopie infrarouge.

Dans la présente étude, nous nous intéresserons plus précisément à la spectrométrie en absorption. Lorsqu'un rayonnement interagit avec de la matière, le rayonnement peut être diffusé (voir la section 2°), réfléchi (renvoyé), transmis (traverse la matière) ou absorbé. Dans le dernier cas, le rayonnement est totalement ou partiellement absorbé par la matière. Selon le matériel, l'énergie du rayonnement absorbé (caractérisé par sa longueur d'onde ou son nombre d'onde) sera différente. En effet, les constituants de l'échantillon absorbent seulement les énergies qui équivalent à celles leur permettant de passer à un état excité. Les niveaux électroniques, permettant à un électron de passer à une orbite d'énergie plus élevée, coïncident aux énergies du rayonnement ultraviolet ou visible. Les niveaux vibrationnels, correspondants à des vibrations de la molécule, nécessitent des énergies portées par le rayonnement infrarouge. Les niveaux rotationnels absorbent dans la gamme de l'infrarouge lointain, voir des micro-ondes (Figure II-13 ci-contre).

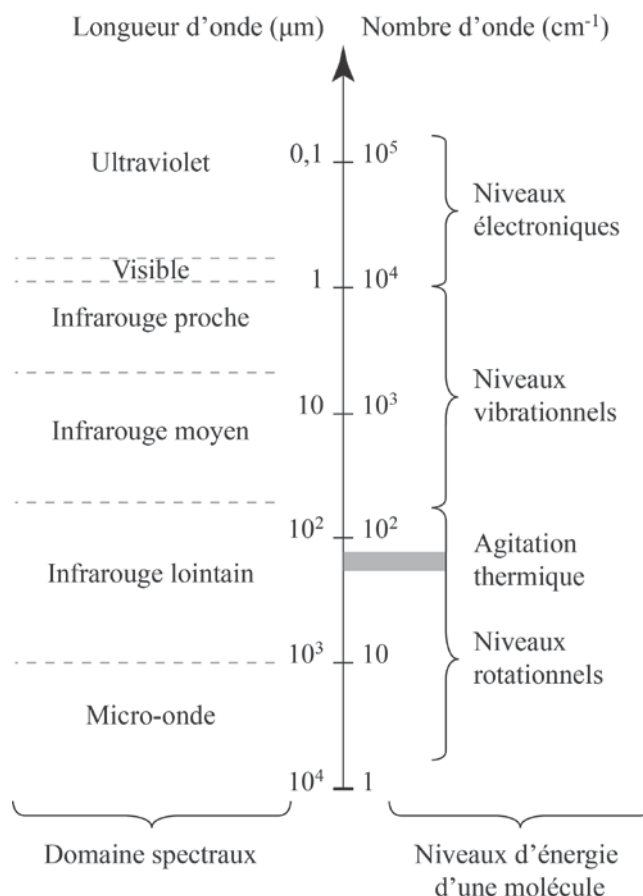


Figure II-13: Correspondance entre les niveaux d'énergie et les domaines spectraux.

### b) Mesures

Il existe deux types d'appareil de spectroscopie infrarouge. Le premier est dit dispersif, c'est-à-dire que le détecteur mesure le rayonnement d'une longueur d'onde après l'autre. La lumière est dispersée à l'aide d'un prisme (ou un réseau), d'où le terme dispersif. Ces appareils ont été les premiers à être utilisés, mais les spectres montrent un mauvais rapport signal/bruit. Le second type d'appareil est appelé spectroscope à transformée de Fourier. Contrairement au premier, ce type de spectroscope analyse toutes les longueurs de la plage sélectionnée en même temps. Pour cela, la lumière de la source passe par un interféromètre de Michelson qui est composé d'un miroir fixe et d'un miroir mobile (perpendiculaire l'un à l'autre), ainsi que d'une séparatrice (un miroir semi-transparent incliné à 45° par rapport aux deux miroirs ; Figure II-14). Lorsque les deux miroirs sont à la même distance de la séparatrice, les deux signaux sont en phase. Mais si le miroir mobile se déplace, cela induit des

interférences dans le signal de sortie (appelé interférogramme). Ce signal est envoyé sur l'échantillon. L'interférogramme est modifié par les absorptions de l'échantillon, puis mesuré par le détecteur. Le spectre (c'est-à-dire la variation d'intensité en fonction du nombre d'onde) est le résultat de la transformée de Fourier de l'interférogramme ainsi obtenu (c'est-à-dire la variation d'intensité en fonction du déphasage). Pour ce calcul, il est nécessaire de connaître de façon exacte le déplacement du miroir mobile, qui est mesuré à l'aide d'un laser.

La spectroscopie infrarouge est sensible à certains composés atmosphériques (comme la vapeur d'eau, dioxyde de carbone...), il est donc nécessaire de soustraire les effets de l'atmosphère pour n'avoir que les effets de l'échantillon. Pour cela, l'utilisation d'un FTIR (Fourier Transform InfraRed spectrometer) implique de mesurer un spectre sans échantillon. Ce spectre de référence sera utilisé dans le traitement du spectre. De plus, le domaine infrarouge est sensible à la température. Il est nécessaire de refroidir (souvent à l'aide d'azote liquide) les détecteurs pour une meilleure qualité de signal.

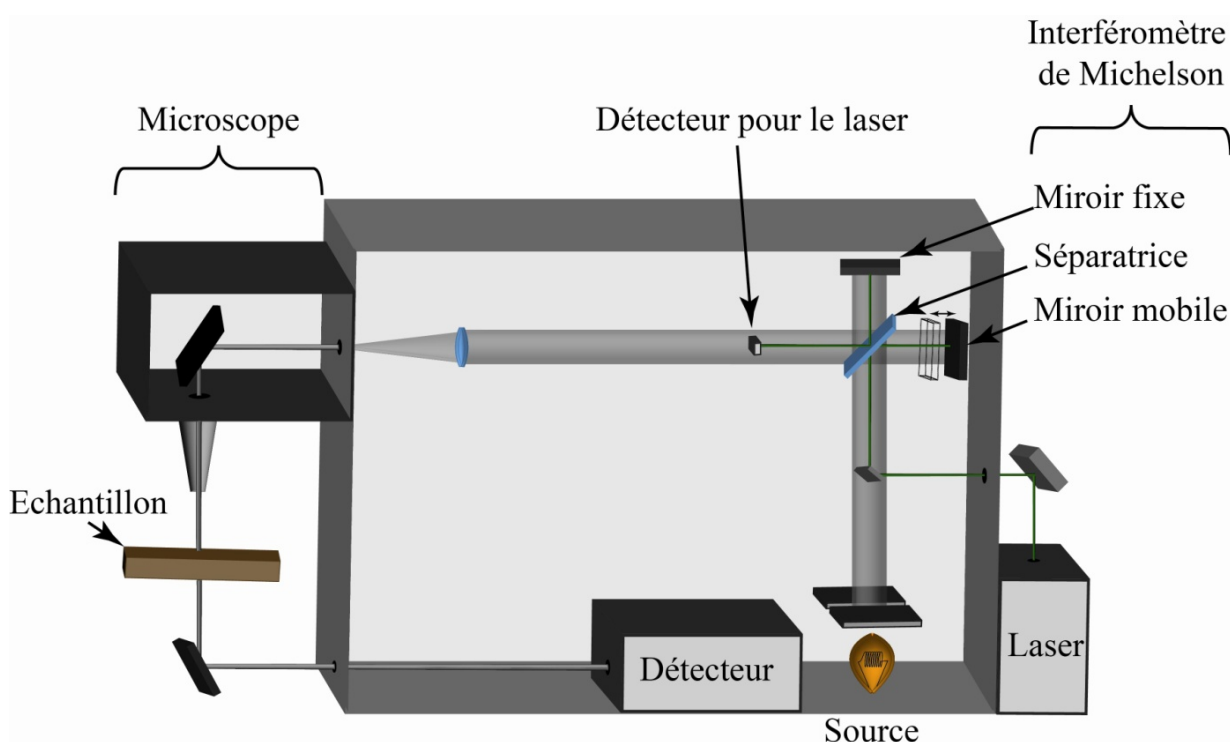


Figure II-14 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre optique à transformée de Fourier (FTIR)

### c) Instrument utilisé

Dans cette étude, il a été utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Nicolet 5700 FTIR de la marque THERMO, couplé à un microscope Nicolet Continuum de la même marque. La lumière blanche a été utilisée comme source et une lame de  $\text{CaF}_2$  comme séparatrice. Les analyses sont faites de  $2100$  à  $10000\text{ cm}^{-1}$ , avec une résolution spectrale de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Le spot d'analyse est de  $300 \times 300\text{ }\mu\text{m}$  et chaque spectre est constitué de 500 scans.

## IV- Résumé des méthodes et de leur intérêt

Méthodes		Objectifs
Analyses pétrologiques	<b>Microscope Optique à Lumière Polarisée (MOLP)</b>	Observations des textures des roches, identifications minéralogiques (échelle du millimètre à quelques dizaines de micron).
	<b>Loupe Binoculaire</b>	Observations des inclusions (jusqu'à quelques centaines de microns).
	<b>Spectrométrie de diffusion Raman</b>	Identifications minéralogiques.
	<b>Microscopie électronique à balayage (MEB)</b>	Observations des textures des roches (échelle micrométrique à nanométrique).
Analyses chimiques	<b>Analyse Dispersive en Energie (EDS)</b>	Analyses chimiques rapides (précision à 0,01 % poids en 30 secondes).
	<b>Microsonde Electronique (WDS)</b>	Analyses chimiques précises (jusqu'à 10 ppm).
	<b>Spectrométrie de masse à torche plasma (ICP)</b>	Analyses chimiques ultra-précises (jusqu'au ppb ; $1/10^9$ atomes).
	<b>Analyse isotopique de l'oxygène</b>	Approximations de la température de formation.
Analyses des fluides	<b>Analyse Thermo-gravimétrique (ATG)</b>	Quantifications de la concentration en fluide (jusqu'à 0,01 % poids).
	<b>Spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</b>	Identifications de la nature des fluides.



*« La pierre n'est pas de notre règne ; elle a d'autres interlocuteurs et un autre cycle que nous. On peut, en la travaillant, lui faire parler notre langage, pour un temps seulement »*

*Nicolas Bouvier*

*[L'usage du monde]*

## **Chapitre Troisième**

# **Gisement de Wegel Tena, Éthiopie : cas de concentration de silice à grande échelle**



## **I- Introduction : les opales de Wegel Tena**

En 2008, les premières détections orbitales de silice martienne montrent des dépôts de silice en stratiforme dans Valles Marineris, une vallée de type canyon (Milliken et al., 2008). L'association de ces dépôts avec des sulfates de fer sous des coulées basaltiques amène divers auteurs à conclure que, dans différentes zones de Valles Marineris, cette silice proviendrait de l'activité aqueuse passée de Mars (Bishop et al., 2009; Le Deit et al., 2010; Roach et al., 2010; Weitz et al., 2010, 2011, 2013, 2015). Dans ces dépôts de silice, les détections montrent que la silice est associée à des argiles (principalement de la montmorillonite ; Weitz et al. 2010, 2013).

La même année, à quelques centaines de millions de kilomètres de Valles Marineris, un gisement d'opale a été découvert en Éthiopie (Mazzero et al., 2009, 2010; Rondeau et al., 2009, 2010a). Les gisements sont situés sur les flancs d'un plateau culminant à 3000 m autour de la ville de Wegel Tena (11°35'20.3''N, 39°13'16.5''E), situé à 400 km au nord de la capitale. Selon les premières données rapportées, les gisements d'opale sont stratiformes et les opales sont associées à des roches très altérées en argile (Mazzero et al., 2010).

Une meilleure compréhension des processus géologiques permettant une concentration de silice à grande échelle sur Terre pourrait apporter des éléments pour contraindre la formation de la silice martienne. Le choix du gisement de Wegel Tena était donc cohérent dans ce but.

Selon les estimations du Ministère des Mines d'Éthiopie, la région de Wegel Tena a connu une expansion importante de la production depuis sa découverte (d'environ 5 tonnes exportées en 2010 à presque 25 tonnes en 2012). Il est fortement probable que depuis 2010, l'Éthiopie soit devenue le premier producteur mondial d'opale. Cependant, mes tentatives de contacts avec diverses institutions australiennes en vue de connaître la production (en tonnage) sont restées vaines. Les seules estimations sur les gisements australiens disponibles sont en valeur (dollar), mais la différence de prix entre les opales éthiopiennes et les opales australiennes empêche de faire une comparaison efficace entre ces pays producteurs d'opale. L'expansion de l'exploitation des opales permet d'avoir un nombre accru d'accès à la géologie de ces opales.

Une partie du gisement de Wegel Tena fut étudiée par Rondeau et al. (2012). Ils concluent que ces opales sont issues de la pédogenèse, impliquant la dissolution des éléments constitutifs de la roche et sa précipitation dans le sol. Leur étude s'intéresse sur une portion du plateau, mais est-ce que la géologie de ces opales est uniforme sur tout le plateau ? Le processus de genèse de ces opales est-il contraint dans le temps ? Cette partie a donc pour but de répondre à ces questions.

## II- Wegel Tena ; province du Wollo

Une mission de terrain entre le 26 Mars et le 10 Avril 2013 a été organisée pour mieux comprendre le gisement d'opale de Wegel Tena, dans la province du Wollo. La logistique de cette mission a été organisée et partiellement financée par la société GEMOA qui commercialise les opales via la filiale française OPALINDA. Cette mission poursuit et complète la mission organisée en 2010 sur un ensemble de mines près de Tsehay Mewcha (Figure III-1), dont les descriptions ont été publiées dans Mazzero et al. (2010) et Rondeau et al. (2010, 2012). Dans cette partie, je vais présenter les résultats de terrain ainsi que les analyses faites au laboratoire sur les roches et les opales collectées.

### 1°) Contexte régional

#### a) Contexte géographique

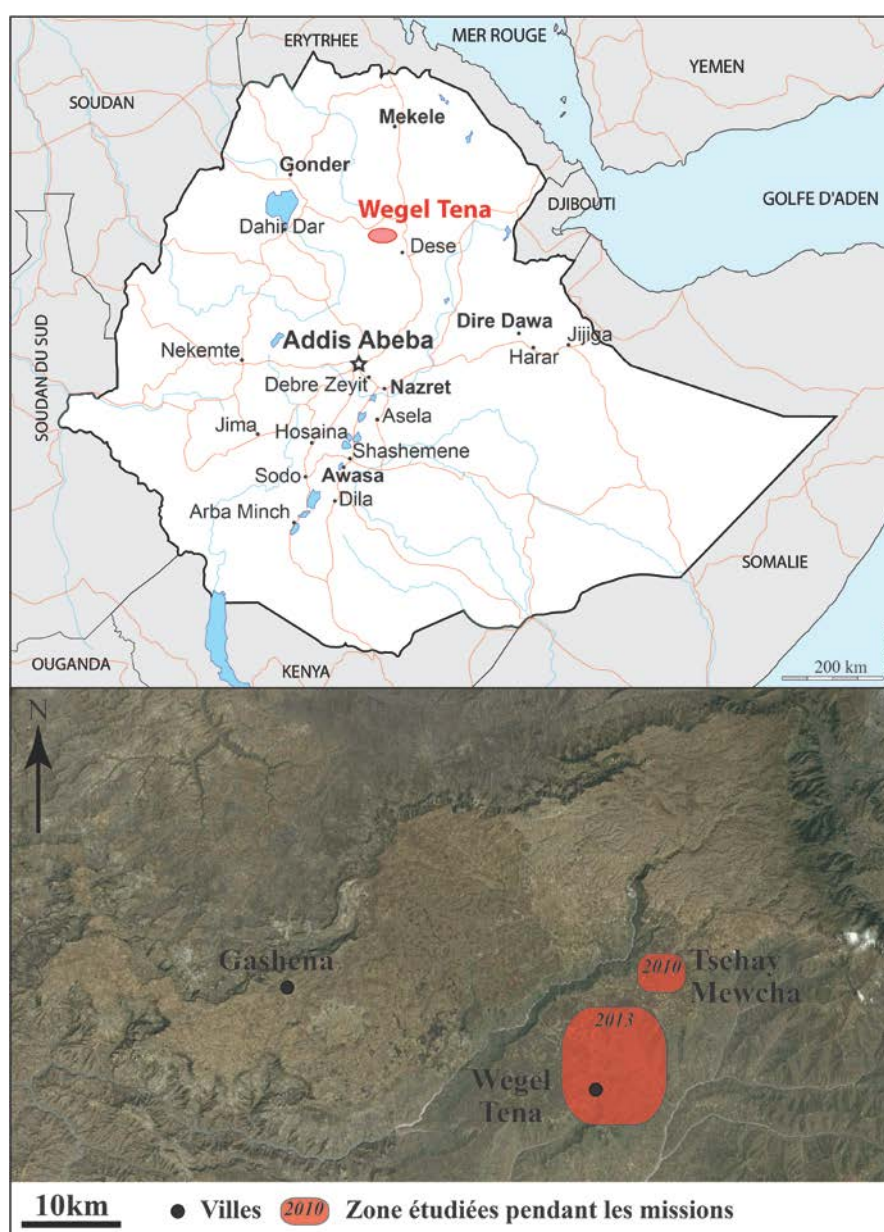


Figure III-1 : Carte de localisation du plateau de Wegel Tena. En haut, localisation de Wegel Tena sur une carte d'Éthiopie (source : dpmmap.com). En bas, image satellite du plateau (source : Google Earth) avec les zones étudiées pendant les missions organisées par l'équipe scientifique nantaise.



Le gisement étudié est situé autour de Wegel Tena, une petite ville de la province du Wollo (dont la capitale est Dessie) à 400 km à vol d'oiseau au nord d'Addis Abeba. Elle se trouve sur un plateau de 1600 km<sup>2</sup> qui culmine entre 2900 m (au sud) et 3200 m (au nord ; Figure III-1). Malgré l'apparente proximité cartographique de Wegel Tena et de la capitale, il faut près de 16h en voiture pour accéder au village. La route est goudronnée jusqu'à Desié. Les pistes de terre dominent le reste du chemin. Pour accéder aux mines, il faut descendre à pied, pendant parfois plusieurs heures, sur les flancs du plateau.

Le climat sur le plateau de Wegel Tena est tempéré, avec des températures avoisinant 16 °C en moyenne, et il existe deux saisons où les précipitations sont plus importantes. La première, appelée *belg* en amharique, est « une petite saison des pluies » qui s'étend de Février à Mai. La seconde, appelée *kiremt* est plus importante et s'étend de Juin à Septembre. Durant ces périodes, la zone est difficilement accessible.

Le nord-est du plateau est situé aux abords de la dépression des Afars. Cette dépression forme un triangle couvrant l'est de l'Éthiopie, le centre de l'Érythrée, le sud de Djibouti et l'extrême nord-ouest de la Somalie.

### b) Contexte géologique

Le plateau volcanique de Wegel Tena fait partie des trapps d'Éthiopie, situés à proximité de la jonction triple des Afars. Cette province volcanique couvre jusqu'à 6x10<sup>5</sup> km<sup>2</sup>, s'étendant du sud-ouest de l'Éthiopie jusqu'au sud de l'Arabie Saoudite en passant par l'Érythrée, Djibouti et le Yémen, pour un volume estimé à 3,5 x10<sup>5</sup> km<sup>3</sup> (Mohr 1983; Baker et al. 1996 ; Figure III-2). La succession de coulées volcaniques peut localement atteindre jusqu'à 2000 m d'épaisseur. Les trapps d'Éthiopie font partie des plus jeunes provinces volcaniques associées à un rifting. Ils ont été datés à 30 Ma (début Oligocène) par méthodes radiogéniques (<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar et Rb/Sr) et magnétostratigraphiques. Leur mise en place a duré 2 millions d'années (Baker et al., 1996; Courtillot et al., 1997; Rochette et al., 1998; Ayalew et al., 2002) ou possiblement 5 millions d'années (Ukstins et al., 2002). Le dépôt de la séquence volcanique est antérieur à la tectonique extensive qui donna naissance à la mer Rouge et au Golfe d'Aden, ainsi qu'à la dépression de l'Afar (Courtillot et al., 1987; Hempton, 1987; Kenea et al., 2001).

Au début de l'Oligocène, lors de la mise en place des trapps éthiopiennes, un changement climatique a été observé. Ce changement se traduit par une croissance importante du volume de glace continentale mondiale, impliquant une baisse du niveau de la mer. Dans les sédiments océaniques, les foraminifères enregistrent une variation significative du  $\delta^{18}\text{O}$ , reflétant une baisse des températures globales (Shackleton et Kennett, 1975; Matthews et Poore, 1980; Poore et Matthews, 1984; Keigwin et Corliss, 1986; Mackensen et Ehrmann, 1992; Zachos et al., 1992, 1996, 2001). Cependant, le lien de causalité entre la mise en place de ces trapps et le changement climatique enregistré n'a jamais été clairement établi.

Malgré la prédominance des basaltes, la partie supérieure de la séquence est composée d'épaisses couches de roches acides (de composition principalement rhyolitique). En revanche, il n'y a pas de lave de type intermédiaire, le volcanisme est donc bimodal. Ce type de volcanisme est commun à la plupart des trapps volcaniques (Chazot & Bertrand 1993).

La séquence acide, composée d'ignimbrites\*, est exposée sur une large partie des plateaux éthiopiens nord et sud (à l'ouest de la dépression de l'Afar). Ces ignimbrites couvrent 7x10<sup>4</sup> km<sup>2</sup> pour un volume estimé à 3x10<sup>4</sup> km<sup>3</sup>. Il est estimé que près de 2x10<sup>4</sup> km<sup>3</sup> de ces roches ont été érodées depuis leur mise

---

\* Ignimbrite : roche formée par accumulation de débris de laves acides (rhyolites, dacites) soudés à chaud, à aspect de ponce ou de lave un peu fluidale (fragment vitreux, ou « flammes »), aplatis et soudés ; ces formations d'aspect massif, avec parfois des passées plus chaotiques à lapilli et blocs, proviennent d'éruptions explosives catastrophiques et qui peuvent couvrir très rapidement de grande surface. [*Dictionnaire de Géologie, 6<sup>ème</sup> édition*]

en place (McDougall et al., 1975; Ayalew et al., 2002). Les ignimbrites oligocènes se superposent directement aux basaltes mais peuvent également être intercalées dans la partie supérieure du basalte. Dans la région de Wegel Tena, cette couche peut atteindre jusqu'à 500 m d'épaisseur. Elle est composée de dépôts individuels de 3 à 15 m d'épaisseur (Ayalew et al., 2002). La fréquence de ces dépôts ignimbritiques est estimée à tous les 100 000 à 500 000 ans (Baker et al., 1996)

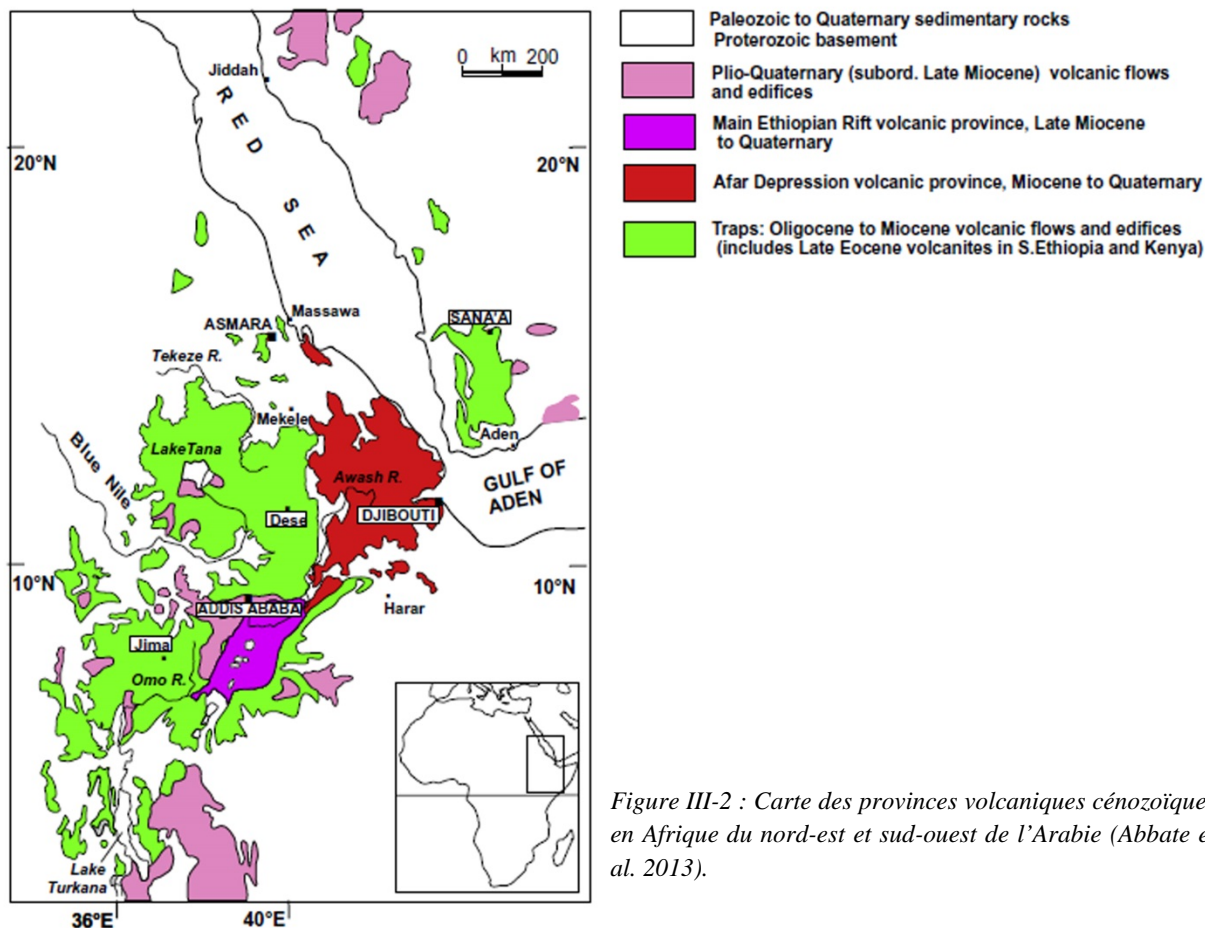


Figure III-2 : Carte des provinces volcaniques cénozoïques en Afrique du nord-est et sud-ouest de l'Arabie (Abbate et al. 2013).

Les ignimbrites oligocènes des plateaux éthiopiens ont été divisées en 3 unités distinctes au regard de leur chimie (Ayalew et al., 2002) et de leur agencement avec les basaltes (qui sont classés selon Pik et al., 1998), mais elles ne sont pas en contact sur le terrain :

- Les rhyolites de la région de Limo-Lima (200 km au nord-ouest de Wegel Tena) qui sont « pauvres » en  $\text{TiO}_2$  ( $0,25\% < \text{TiO}_2 < 0,45\%$ ), un rapport  $\text{Zr/Nb} = 15,5$ , et qui s'intercalent avec des basaltes également pauvres en  $\text{TiO}_2$ .
- Les rhyolites de Jimma (200 km au sud-ouest d'Addis-Abeba) qui sont plus riches en  $\text{TiO}_2$  ( $0,45\% < \text{TiO}_2 < 0,72\%$ ), avec un rapport  $\text{Zr/Nb} = 6,3$ , et qui surplombent des basaltes riches en  $\text{TiO}_2$ .
- Les rhyolites de Wegel Tena, qui sont riches en  $\text{TiO}_2$  ( $0,45\% < \text{TiO}_2 < 1\%$ ) avec un rapport  $\text{Zr/Nb} = 7,8$  et qui surplombent des basaltes riches en  $\text{TiO}_2$ .

Les ignimbrites de Wegel Tena forment donc une unité spécifique, dont les caractéristiques pétro-géochimiques sont détaillées de façon précise dans Ayalew et al. (2002) et Ayalew & Yirgu (2003). Ils décrivent une structure porphyrique avec une matrice vitreuse à microlitique. Les ignimbrites les plus denses ont une apparence vitreuse et un débit prismatique colonnaire. La plupart des ignimbrites présentent une texture avec des échardes de verre aplatis ou des fragments de ponce. Les échardes de verres ont des structures fluidales et des fractures perlitiques\*. Quant à la matrice vitreuse, elle possède une chimie potassique ( $K_2O/Na_2O \geq 1\%$ ). Les phénocristaux les plus communs sont composés de feldspath (de type sanidine ou anorthose), de quartz, de clinopyroxène (aegyrine-augite à augite), d'amphibole (ferro-richtériite, ferro-eckermanite) et d'ilménite. Ils ont également observé des cristaux d'apatite comme minéraux accessoires.

Chimiquement, la classification sur un diagramme TAS (Total-Alkali vs Silica ; classification issue de Le Bas et al., 1986 ; Figure III-3) montre que les ignimbrites sont principalement de composition rhyolitique ( $68\% < SiO_2 < 77\%$ ) parfois trachytique ( $62\% < SiO_2 < 64\%$ ). Ces ignimbrites sont légèrement peralcalines, ce qui fait que la plupart de ces roches peuvent être nommées comendites†. Quelques échantillons observés par ces auteurs montrent une composition pantelleritique‡. Malgré la présence de minéraux typique des roches peralcalines (amphiboles sodi-calciques et pyroxènes alcalins), ces auteurs mesurent des « peralkalinity index » ( $P.I = (Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ ) inférieur à 1. Ils considèrent que cette propriété suggère une perte des éléments alcalins par processus deutérique§. Ils montrent également un appauvrissement en  $TiO_2$  avec une concentration en  $SiO_2$  plus élevée (mais aucune variation significative en  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et  $K_2O$ ). Les pantellerites sont enrichies en  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  et  $MnO$  (mais appauvrie en  $Al_2O_3$  et  $CaO$ ) par rapport aux rhyolites moins peralcalines, à concentration de silice égale.

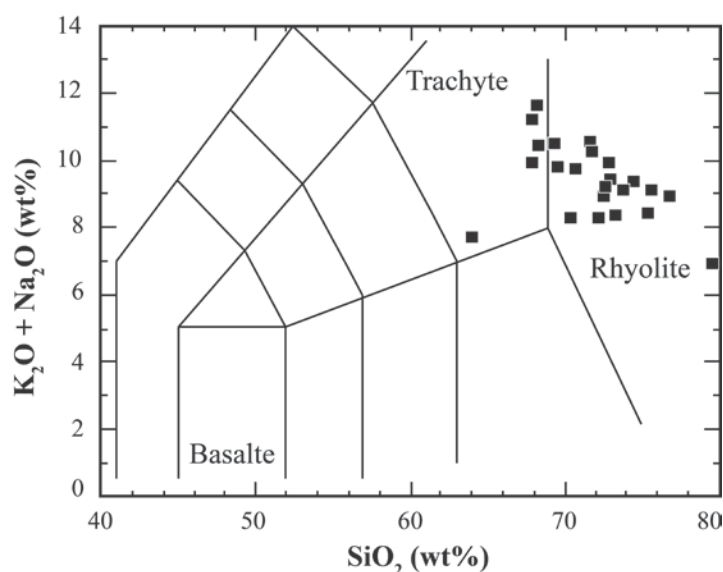


Figure III-3 : Géochimie des roches du plateau de Wegel Tena (données provenant de Ayalew et Yirgu 2003) dans le diagramme TAS.

Grâce aux assemblages et compositions minéralogiques, Ayalew et al. (2002) déduisent des températures de mise en place des ignimbrites de Wegel Tena entre 740 et 900 °C. Ils ont estimé que la concentration en eau dans le magma parental de Wegel Tena est inférieure à 2 % poids.

\* Perlitique : Structure ou texture de verre montrant des sphères (ou perles) de quelques millimètres isolés (parfois partiellement) de fissures courbes.

† Comendite : roche volcanique rhyolitique hyperalcaline.

‡ Pantellerite : comendite plus riche en fer (>4% poids) et moins riche en aluminium.

§ Deutérique : s'applique aux modifications des roches magmatiques avec la genèse de minéraux hydroxylés, sous l'action de fluides hydrothermaux provenant du magma lui-même durant sa dernière phase d'évolution et de consolidation. [Dictionnaire de géologie, 6<sup>ème</sup> édition]

Durant la mission de terrain, une colonne lithostratigraphique de la partie acide du plateau de Wegel Tena a été levée pour connaître de façon précise la succession de faciès et leurs épaisseurs. Il a été identifié plusieurs strates qui sont proéminentes dans le paysage. La colonne, avec les descriptions macroscopiques et microscopiques est disponible en annexe.

Les ignimbrites font partie des roches volcanoclastiques, souvent appelées roche volcano-sédimentaires. Ces roches sont issues de l'accumulation de fragments provenant d'éruptions explosives (généralement de chimie acide, riche en silice). Le dépôt de ces roches peut engendrer une stratification. La limite entre les caractéristiques volcaniques et sédimentaires est floue sur le terrain. Dans de nombreux cas, il est difficile de différencier la contribution sédimentaire et volcanique de ces roches. Par exemple, leur dépôt dans un nuage de cendre en mouvement peut engendrer des stratifications entrecroisées semblables à celles observées dans les roches sédimentaires détritiques (Fisher et Schminke, 1984). Si la présence de fragments très arrondis, comme des poudingues, indiquent un transport aqueux, les stratifications ne sont pas indicatrices de dépôts en milieu aqueux.

Les roches volcanoclastiques sont classées selon les termes de Fisher (1961). Cette classification, largement utilisée, propose de caractériser les fragments et les roches selon leur granulométrie (Tableau 1). Le nom de la roche se désigne par la granulométrie la plus abondante. Il sépare plusieurs types de roche :

- les roches autoclastiques, désignent des roches fragmentées après leurs dépôts par l'expansion de gaz ou des frictions dues à leur déplacement, mais qui n'ont pas été rencontrées ici.
- Les roches pyroclastiques désignent des roches fragmentées par une explosion volcanique et dont les fragments ne sont pas agglomérés à leur sortie.
- Les roches épyclastiques, dérivées de l'altération et de l'érosion de roches volcaniques solidifiées.

Granulométrie (mm)	Fragments			Roche		
	Pyroclastiques		Épiclastiques	Pyroclastique		Épiclastique
256	Bloc et bombe	Grossier	Bloc	Brèche pyroclastique		Brèche (ou conglomérat) volcanique épiclastique
64		Fin	Galet			
2	Lapilli		Gravier	Tuf à lapilli		
1/16	Cendre	Grossière	Sable	Tuf	Grossier	Grès volcanique épiclastique
			Silt			Pélite volcanique épiclastique
		Fine	Argiles		Fin	Argilite volcanique épiclastique

Tableau 1 : Classification des fragments et roches pyroclastiques et épyclastiques d'après Fisher (1961).

## 2°) Mines principales

### a) Généralités

Durant la mission, 7 mines d'opale ont été visitées (Figure III-4). Elles sont toutes aux alentours de la ville de Wegel Tena, dans un rayon d'une dizaine de kilomètres. Chaque exploitation est organisée en coopérative, où chaque tunnel de la mine est alloué à un groupe de 4 et 10 personnes. Toutes les opales récoltées sont regroupées dans la coopérative et vendues à des intermédiaires avant d'être acheminées à la capitale pour être vendues à des négociants internationaux. Tous les mineurs d'une coopérative touchent une partie des recettes, soit de toute la coopérative, soit du tunnel qui leur a été attribué.

Chaque journée de la mission était destinée à la visite d'une mine. La sécurité de chaque mine a fortement contraint l'échantillonnage. D'une part, toutes les mines affleurent sur les flancs de plateau, parfois sur des falaises raides. Les pentes trop instables n'ont donc pas été échantillonnées. D'autres part, les tunnels sont parfois creusés avec des étais mal conçus (voir sans aucun étayage), ce qui ne permet pas de prévenir efficacement les éboulements, qui sont malheureusement fréquents.

L'échantillonnage est focalisé sur les roches opalifères. Nous définissons une strate comme l'ensemble des roches de compétence homogène entre deux ensembles de roche de compétence différente. Une couche est définie ici comme un sous-ensemble d'une strate, de puissance variable. Par la suite, nous parlerons de :

- Couche opalifère : que je définis comme la couche de roche dans laquelle l'opale est retrouvée et exploitée. Elle forme le plus souvent des lentilles concordantes à la strate. Son épaisseur est de quelques décimètres à plusieurs mètres. Elle s'étend latéralement sur plusieurs dizaines à centaines de mètres. Les tunnels de mines sont creusés dans cette couche et ils s'enfoncent horizontalement dans le plateau.
- Strate opalifère : que je définis comme l'ensemble de roche de compétence homogène qui contient la couche opalifère, et qui est délimitée par des strates de roche de compétence différente.



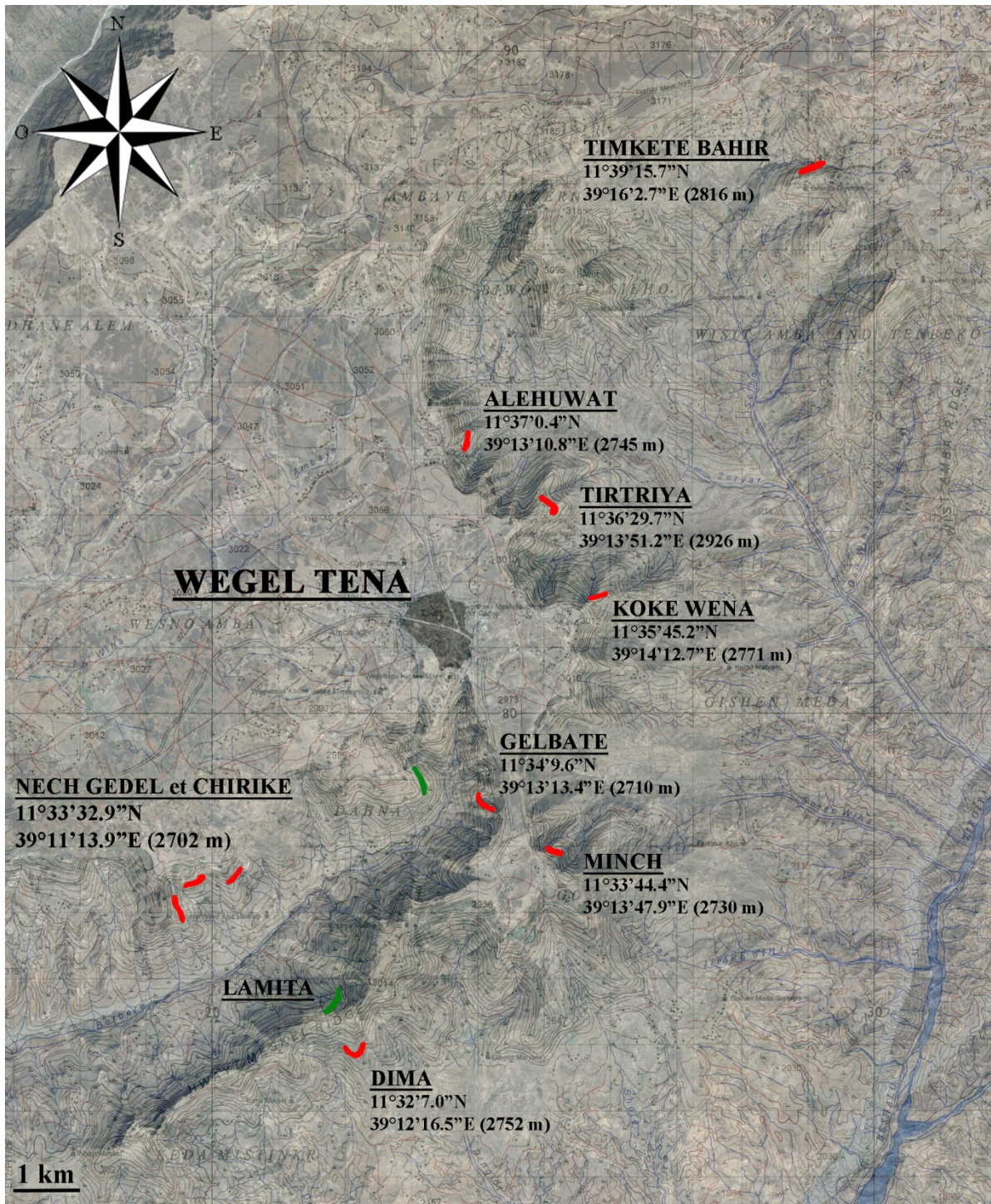


Figure III-4 : Carte des gisements visités sur fond d'images satellite (Google Earth) et carte topographique publiée par l'Ethiopian Mapping Authority. Les zones rouges indiquent les zones visitées et les zones vertes, celles qui ont été observées mais non visitées.

## b) Descriptions

## i) Koke Wena

La mine de Koke Wena est située aux coordonnées  $11^{\circ}35'45.2''\text{N}$  ;  $39^{\circ}14'12.7''\text{E}$ , à 2771 m. L'accès se fait après 1h15 de marche à partir du sommet du plateau ( $11^{\circ}35'38,9''\text{N}$  ;  $39^{\circ}13'41,3\text{ E}$ ). L'exploitation fait plus de 150 m d'extension horizontale, située 10 m sous une ignimbrite massive (strate supérieure) de 15-20 m d'épaisseur, d'extension latérale continue dans le paysage (Figure III-5 et Figure III-6). Entre le niveau exploité et la strate supérieure, une strate de tuf altéré est difficilement observable à cause de la végétation. La couche opalifère s'étend sur plus de 5 m d'épaisseur. Une seconde couche opalifère est présente quelques mètres en dessous de la couche exploitée (Figure III-5).

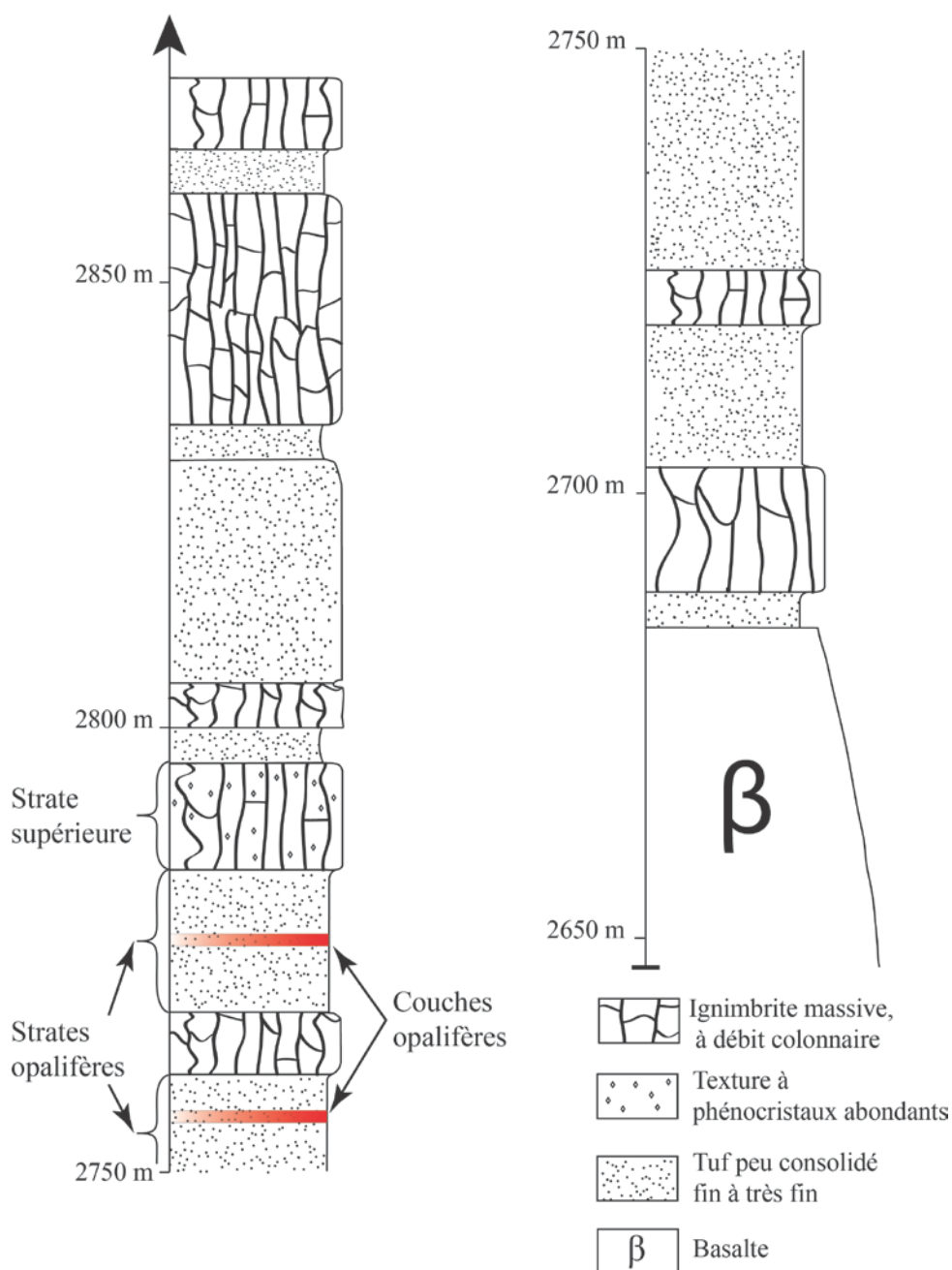
Log de la colonne acide à Koke Wena

Figure III-5 : Colonne lithostratigraphique de la succession des roches acides observées à la mine de Koke Wena.



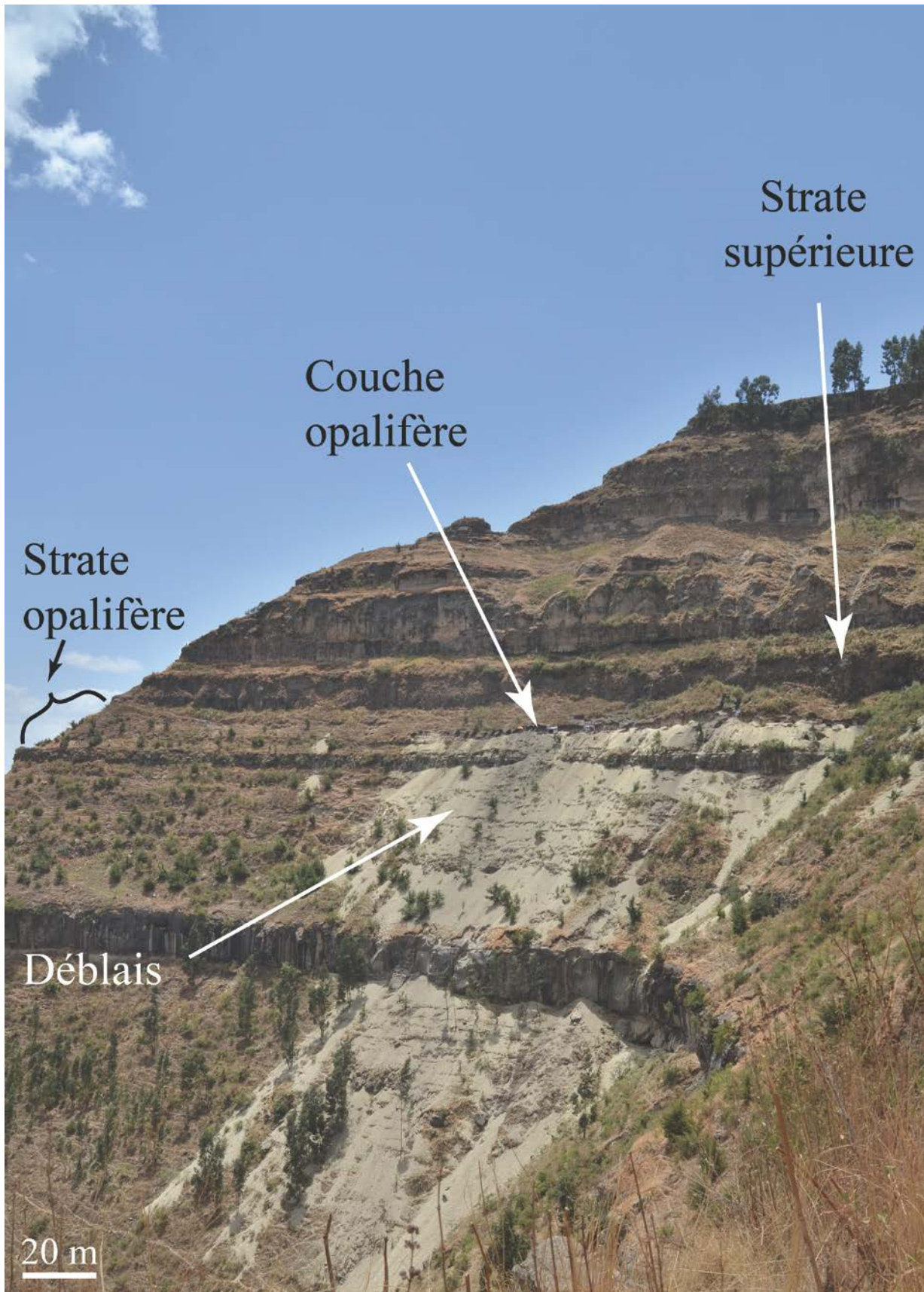
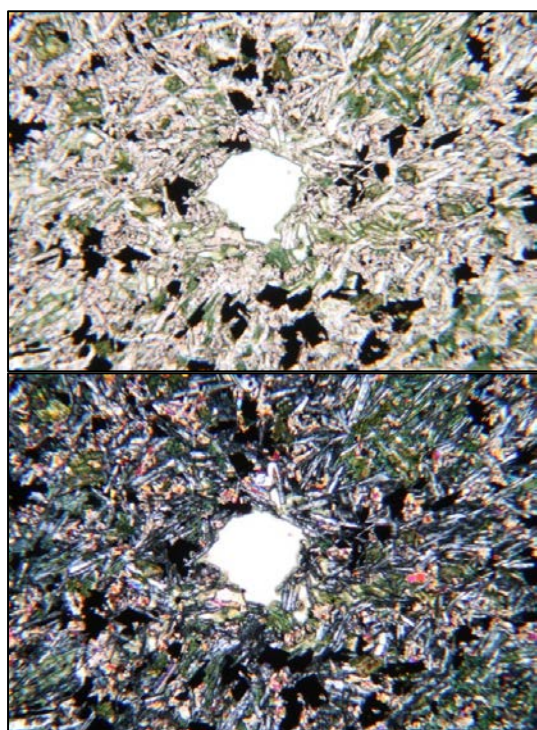


Figure III-6 : Photographie de la mine de Koke Wena. La mine suit le caractère stratiforme du plateau, en concordance avec la stratification.



## 1. *Strate supérieure*

Au microscope pétrographique et électronique, la strate supérieure présente une texture porphyrique à matrice microlithique. Les phénocristaux sont principalement des feldspaths (albite :  $Ab_{96-99}$ ) et des pyroxènes (augite déduite au Raman). La matrice microlithique est riche en minéraux opaques (10 %) avec une porosité importante. Les microlites sont principalement composés de verre, de feldspaths et de pyroxènes (de même compositions que les phénocristaux). Cette roche présente également des nodules plurimillimétriques hétérogène entre eux. Les nodules sont composés d'une bordure différente de leur centre, seul un nodule de calcite ne présente pas de bordure spécifique. Les nodules peuvent aussi être composés de zéolites (analcime ou phillipsite), ou de smectites. La porosité de la roche est remplie d'un minéral vert, apparaissant vert clair entre polariseur croisé et qui ne possède pas d'extinction (Figure III-7). Le spectre Raman possède des caractéristiques de fluorite, mais il ne montre pas le pic à  $322\text{ cm}^{-1}$ . Les analyses EDS ne montrent pas de chimie typique de la fluorite. Ce matériel reste donc indéterminé. Celui-ci est probablement un produit d'altération postérieur à la mise en place de la roche. Au MEB, il a été trouvé des cristaux d'apatite de l'ordre de  $50\text{ }\mu\text{m}$ .



Eléments	% poids
O	38,36
Mg	9,49
Al	5,67
Si	15,59
Ca	0,54
Mn	0,82
Fe	17,35
<b>Total</b>	<b>87,82</b>

Figure III-7 : A gauche, microphotographies de la matrice de l'ignimbrite massive située à 10 m au-dessus de la couche exploitée (sous microscope pétrographique, en haut en LPNA, en bas en LPA). La texture microlithique de cette matrice est associée au minéral vert non identifié (chimie de ce minéral mesurée par EDS dans le tableau).

## 2. *Strate opalifère*

La strate opalifère est un tuf fin peu consolidé de 20 mètres d'épaisseur. Elle possède une texture porphyrique avec une matrice cryptocristalline qui compose 70 % de la roche. Cette matrice est brune, d'aspect granuleuse très fine et elle est très tendre (tendance à s'arracher durant le polissage). Les phénocristaux, de taille sub-millimétrique, sont principalement des cristaux de feldspath sub-automorphes à xénomorphes (anorthose ;  $Ab_{66-74}$ ) et plus rarement de quartz xénomorphe, ainsi que de l'amphibole verte automorphe. Certains de ces cristaux présentent à leur surface une couche de quelques dizaines de microns de verre volcanique. Il subsiste des échardes de verre, avec une structure perlitique (Figure III-8). Cette roche présente des fragments de ponce de taille variable (infra-millimétrique à pluri-centimétrique ; Figure III-8). Certains fragments de ponce montrent, dans leurs vésicules, des arrangements de billes de silices micrométriques (entre  $0,9$  et  $1,4\text{ }\mu\text{m}$  ; Figure III-8). Ces

billes présentent un signal Raman d'opale-CT. Cette roche présente également de la silice amorphe brun orangé qui remplit des cavités.

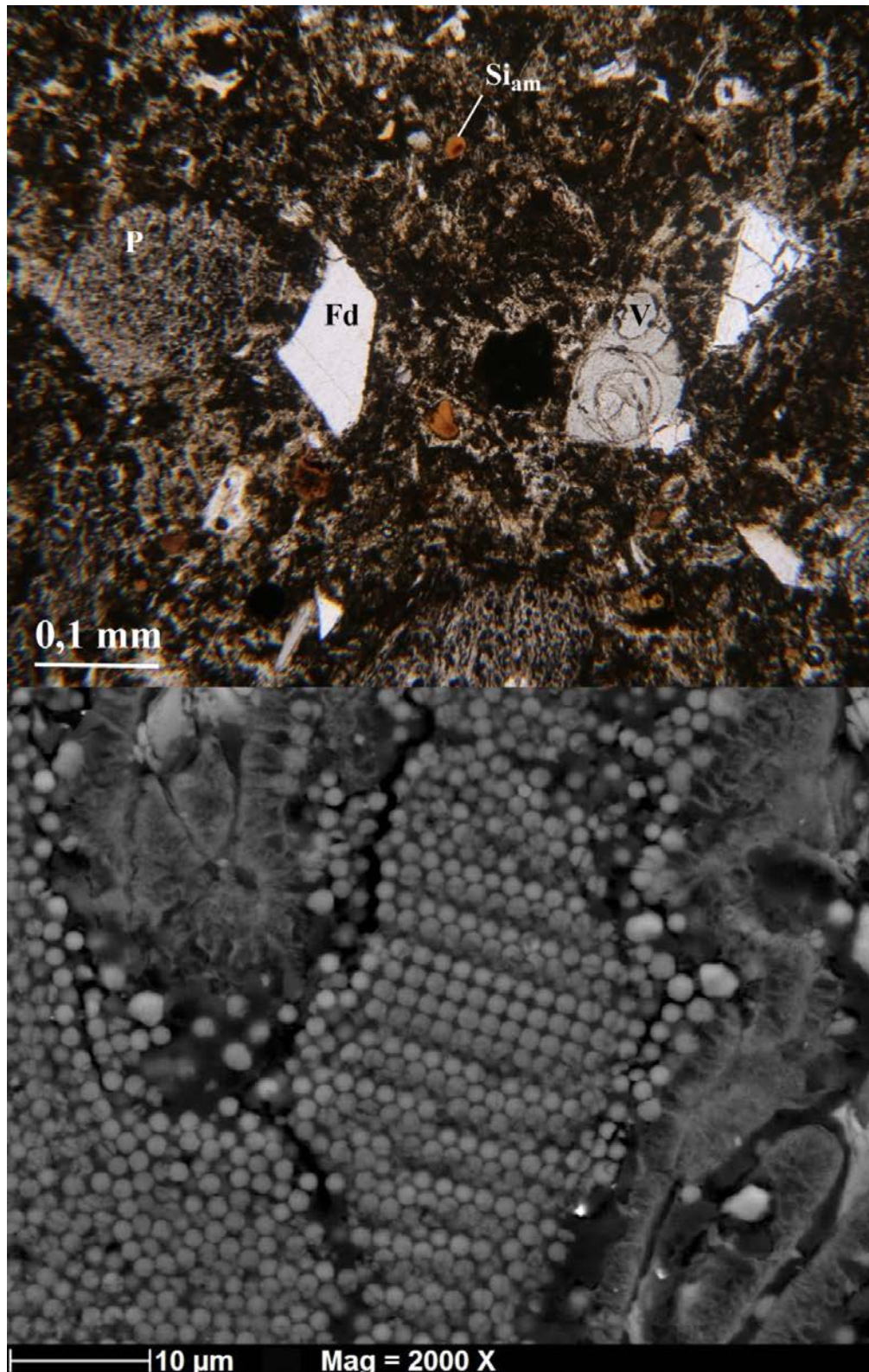


Figure III-8 : En haut, photographie en LPNA de la roche constituant la strate opalifère (P = ponce ; Fd = feldspath ; V = verre ; Si<sub>am</sub> = silice amorphe). En bas, observation au MEB (mode BSE) d'un arrangement de billes de silice de 1,4 μm de diamètre. Ces arrangements sont généralement trouvés dans les vacuoles des ponces. Ces billes micrométriques sont les billes les plus grandes observées dans un réseau diffractant.



### 3. Couche opalifère

Dans la couche exploitée, les opales se présentent sous deux formes. Dans la majorité des cas, les opales sont principalement associées à une brèche volcanique épicastique avec des éléments pluricentimétriques à décimétrique bruns à ocres. Toutefois, des opales se trouvent sur une zone horizontale se prolongeant en dehors de cette brèche. Dans ce cas, l'opale se trouve dans le ciment (Figure III-9). Ces opales sont blanches translucides dans la partie opalisée supérieure, et généralement bleutées (diffusion de la lumière dans la masse) dans la partie inférieure. Le ciment présente une texture granuleuse avec des éléments arrondis submillimétriques cryptocristallins dans l'opale (grès volcanique épicastique). Le ciment présente également des minéraux en feuillets bruns présentant une polarisation du 3<sup>ème</sup> ordre en LPA (probablement des smectites ; Figure III-9). Les éléments arrondis ocre à bruns sont amorphes en LPA. Quelques cristaux de quartz et de feldspaths alcalins xénomorphes submillimétriques sont présents. L'opale est très localisée dans ces brèches épicastiques (Figure III-9). Les opales faisant office de ciment sont colorées au centre (rose à orange) et incolores proche du contact avec les éléments (Figure III-9).

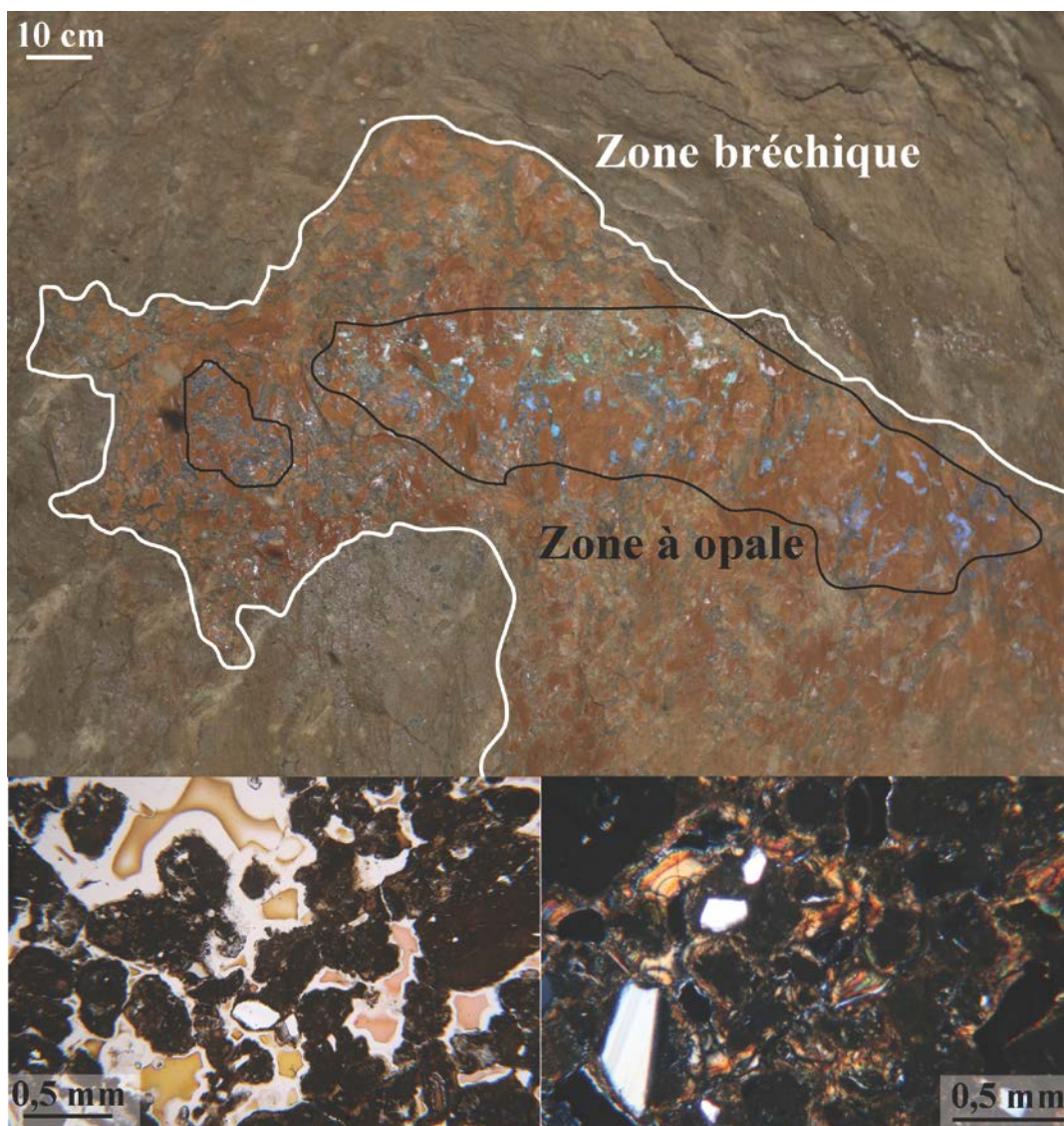
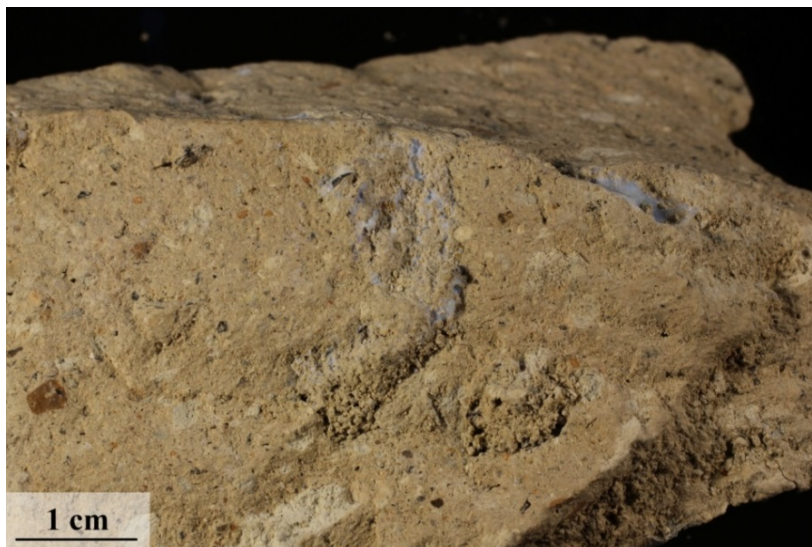


Figure III-9 : En haut, zone bréchique dans la strate opalifère (délimitée en blanc). Les opales sont présentes dans une petite partie de cette zone (délimitée en noir). Photo prise dans un tunnel de mine. En bas à gauche, observations en LPA du ciment de la zone bréchique, montrant la texture granuleuse avec un ciment d'opales dont les cœurs sont colorés. En bas à droite, observation en LPA des minéraux en feuillets polarisant dans le 3<sup>ème</sup> ordre.

La seconde forme d'opale est plus rare dans cette mine. Elle se trouve à l'intérieur des porosités du tuf fin (Figure III-10). Elle ne paraît pas associée à une structure particulière. Cependant, l'opale ne remplit pas toute la porosité. Il a été observé des remplissages d'opale à quelques millimètres d'une porosité vide. Ces opales sont généralement blanches translucides, et possèdent des jeux de couleur vert, violet, et rouge.



*Figure III-10 : Opale blanche dans la porosité de l'ignimbrite formant la strate opalifère. L'opale ne remplit pas toute la porosité, et se trouve à quelques millimètres d'une porosité vide.*

À 350 m au nord-ouest de la zone exploitée, une zone opalifère a été observée dans une couche de tuf altéré. Cette strate opalifère se trouve 5 m en dessous de la strate opalifère principale, sous une fine couche d'ignimbrite massive de 2-3 m d'épaisseur (non visible sous l'exploitation principale à cause des déblais d'exploitation). Cet indice d'opales n'est pas exploité. Cette roche présente une texture comparable à la brèche volcanique épicyclastique exploitée, avec des éléments plus sombres que le ciment de couleur rose. L'opale noble translucide blanche se trouve indifféremment dans le ciment ou dans les éléments (Figure III-11). Dans cette roche, des veines roses, interprétées comme de l'opale rose sur le terrain, se sont avérées être un mélange intime d'argiles, de carbonates et d'opale CT visible au Raman.



*Figure III-11 : Opale trouvée à 350 m au nord-ouest de la mine, dans une strate à 5 m en dessous de la couche opalifère exploitée. La strate montre également des zones plus sombres, dont la forme et la disposition rappellent celle de la couche exploitée : des zones brunes avec les opales en ciment.*



#### 4. Opales de Koke Wena

Les opales qui ont été récoltées sur le site de Koke Wena ont été observées sous la loupe binoculaire pour voir les inclusions et les différents phénomènes. Toutes les opales analysées au Raman sont des opales-CT. Dans la masse d'une opale récoltée (n°86), des inclusions infra-millimétriques sous forme de points noirs ou de dendrites rouges ont été constatées. Celles-ci semblent se développer à partir d'un centre, et en suivant un plan précis (Figure III-12-a). L'opale n°83 présente, en son centre, une zone opaque en ellipsoïde de couleur brune à noire (Figure III-12-b). Les jeux de couleur observés dans l'opale n°92 présentent un changement progressif de la couleur de diffraction du rouge au violet, classiquement interprété comme une évolution progressive du diamètre des sphères de silice : grosses sphères pour le rouge, petites sphères pour le violet (voir chapitre premier-II-1°-b). Cette progression suit l'allongement des digites, ces formes de doigts décrites pour la première fois dans les opales d'Éthiopie (Figure III-12-c). Quelques opales (n°87, les autres n'ayant pas pu être récoltées) présentent au contact avec la roche encaissante des stries parallèles qui se poursuivent sur toute la longueur de l'opale (qui présente une forme globalement cylindrique). Ces stries rappellent les formes laissées par des racines dans les sols (Figure III-12-d).

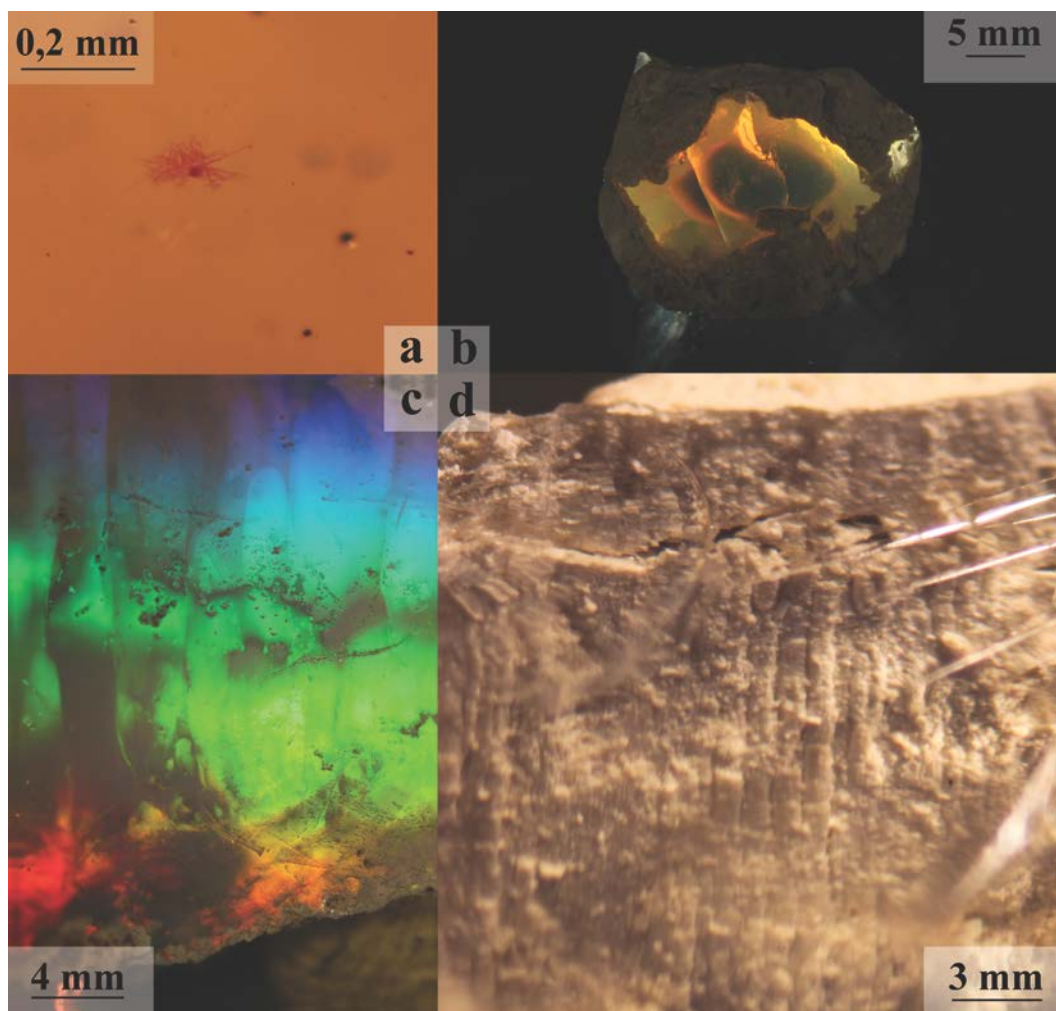


Figure III-12 : Microphotographies des caractéristiques observées dans les opales récoltées à Koke Wena.

a : Dendrites rouges et points noirs en inclusions (échantillon n°86).

b : Zone opaque au centre d'une opale (échantillon n°83).

c : Jeux de couleur en arc-en-ciel et digites (images composites ; échantillon n°92).

d : Traces observées au contact entre l'opale et la roche encaissante (échantillon n°87)

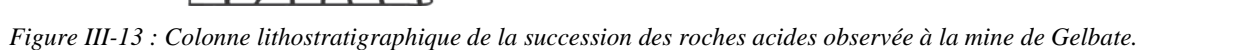




Figure III-14 : Photographie de l'exploitation principale la zone de Gelbate.

Selon les mineurs, la couche opalifère est divisée en 2 niveaux séparés de 2 m. Le niveau supérieur est riche en opales avec de forts jeux de couleur, mais de petite taille. Le niveau inférieur produit des opales plus grosses, mais avec des jeux de couleur moins fréquents. Pour des raisons de sécurité, il a été impossible d'aller inspecter l'extraction. Un seul tunnel, de faible profondeur, a permis d'observer la roche opalifère. L'ignimbrite sous-jacente, totalement recouverte de déblais instables, n'a pas pu être échantillonnée.

Plus au nord, à la même altitude que la strate opalifère approximativement, il a été observé une succession de roches stratifiées (Figure III-15). Sur 1,5 m de hauteur (pour la partie visible), une alternance de poudingues (éléments arrondis de taille  $> 2$  mm dans un ciment) et d'arénites (élément de taille  $< 2$  mm). Les poudingues contiennent des éléments de nature très hétérogène (allant d'élément de basalte vacuolaire au bois silicifié). Cette succession est surplombée d'une brèche avec des éléments anguleux de diverse nature et une matrice de composition minéralogique identique à celle de la roche composant la strate opalifère.



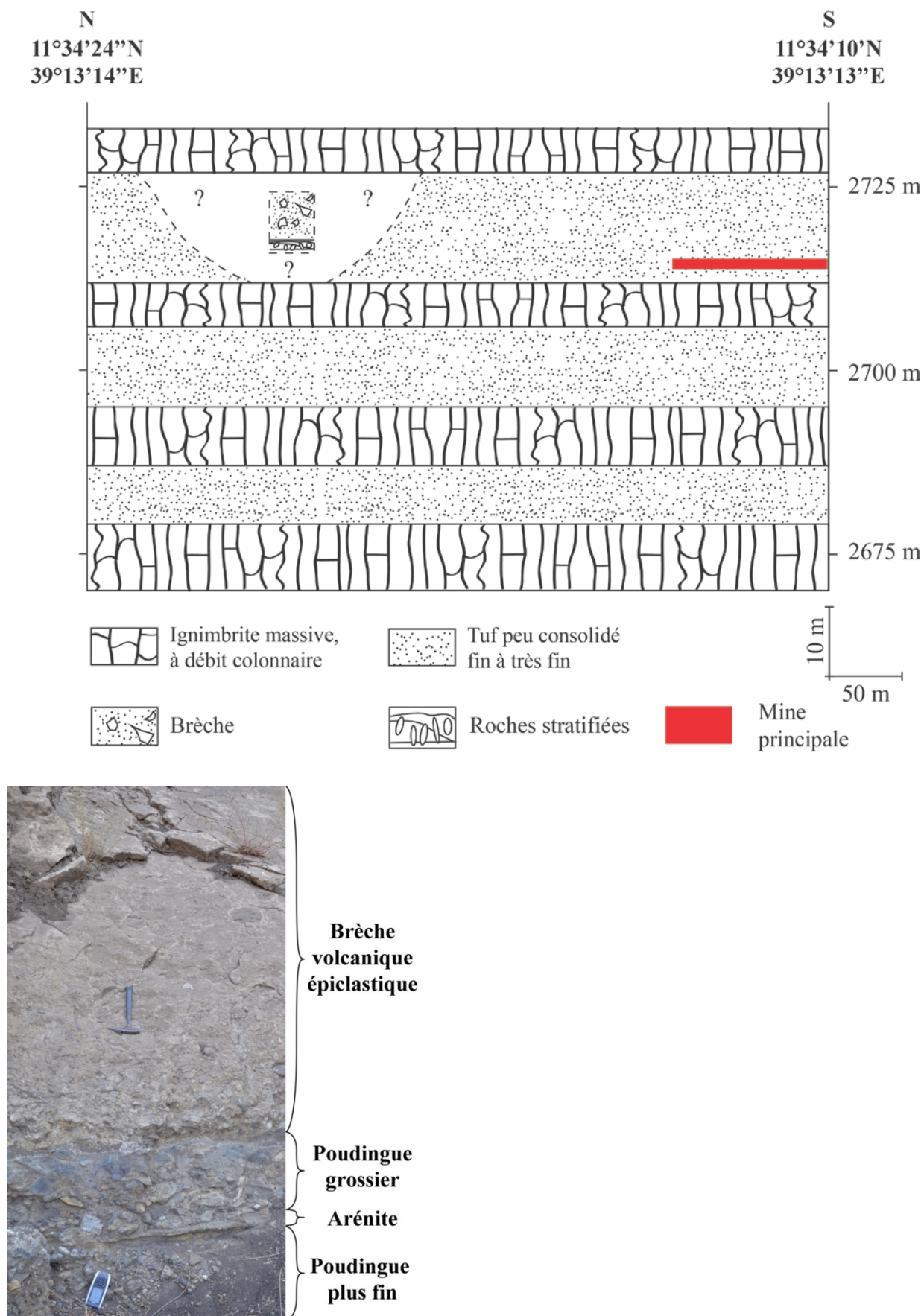


Figure III-15 : En haut, coupe schématique de la partie nord proche de la mine principale de Gelbate (échelle verticale dilatée). En bas, succession de roches stratifiées (poudingues et arénites) observée.



### 1. *Strate opalifère*

La strate opalifère est constituée d'un tuf fin à texture porphyrique contenant des cristaux sub-millimétriques à millimétriques de quartz xénomorphe et de feldspath sub-automorphe. Les analyses EDS permettent de déterminer que ces feldspaths sont des anorthoses ( $Ab_{63-75}$ ) et des oligoclases ( $Ab_{86}$ ). Il a été observé des microcristaux infra-millimétriques d'amphibole verte et de clinopyroxène sub-automorphes à automorphes. Les spectres Raman des amphiboles montrent qu'elles font partie de la série de l'actinolite et les spectres des clinopyroxènes montrent que ce sont des aegyrines (pyroxènes ferro-sodiques). La matrice de la roche (composant jusqu'à 80 % de la roche) possède une texture cryptocristalline, brune en LPNA et légèrement granuleuse. Les analyses EDS suggèrent que ce sont des smectites alumineuses (les imprécisions dues à la mesure ne permettent pas d'aller plus loin dans la classification de ces argiles). Les fragments pluri-millimétriques de ponce observés possèdent une bordure altérée se confondant avec la matrice (Figure III-16). Aucune écharde de verre n'est visible au MOLP dans la matrice, mais des écharde de verre de l'ordre de 10  $\mu m$  ont été observées au MEB. Certains cristaux de feldspaths et de quartz observés au MEB possèdent en surface de quelques dizaines de microns de verre volcanique de même composition que les écharde. Cette roche possède une grande porosité. Il existe des zones plus sombres (jaune à brune), à structure vacuolaire, qui sont remplies de silice amorphe jaune avec des zonations concentriques. Les minéraux accessoires observés au MEB (et analysé à l'EDS) sont des zircons et des oxydes de fer et titane.

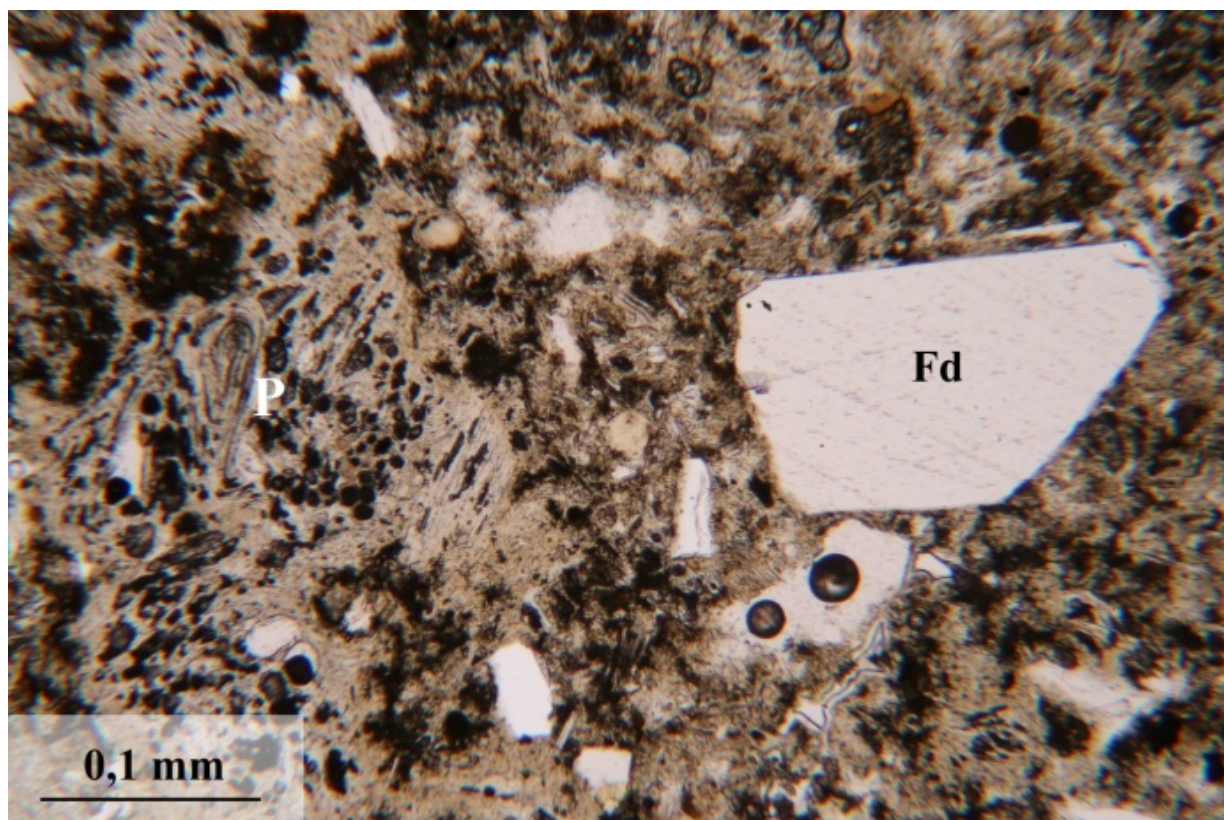
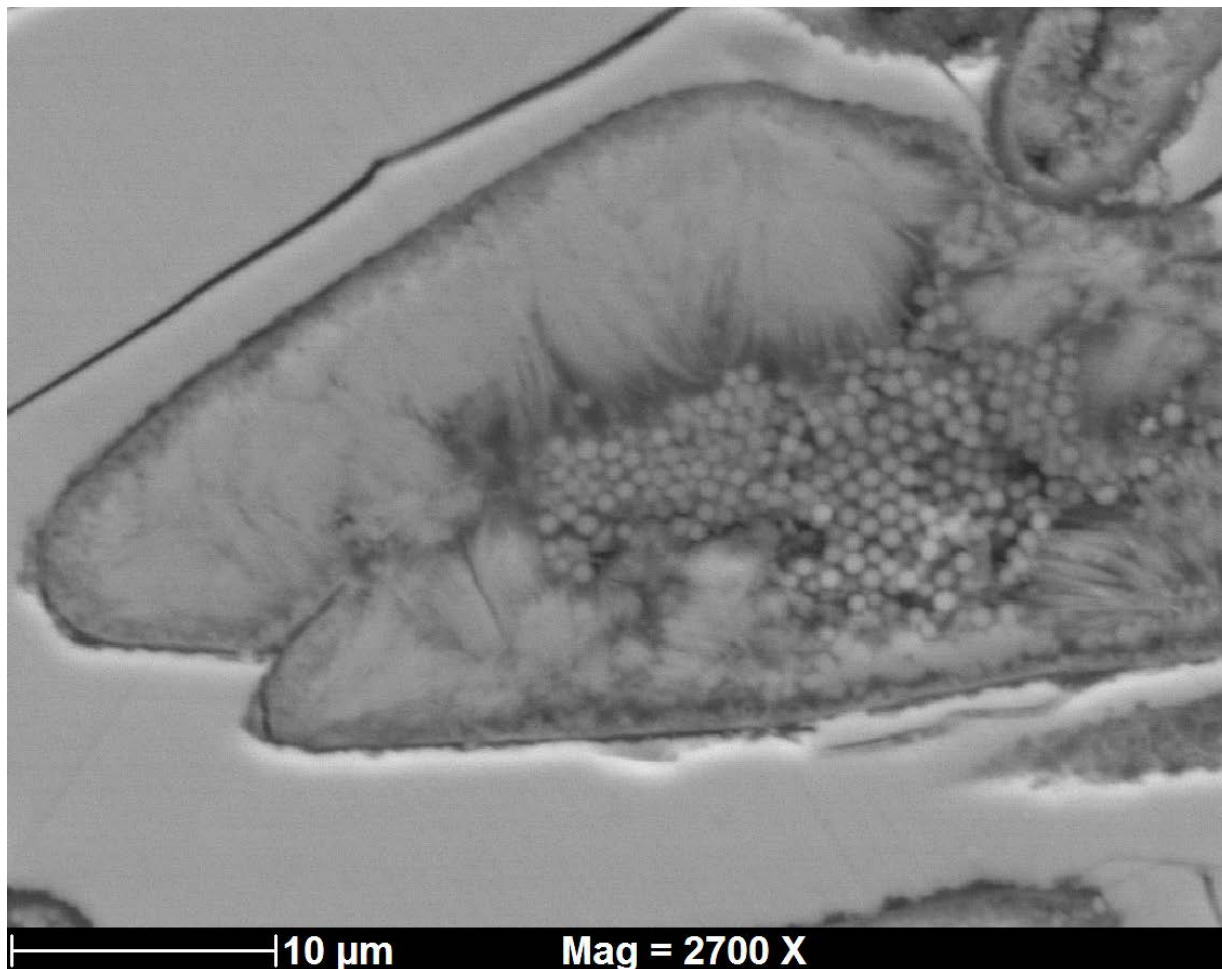


Figure III-16 : Image en LPNA de la strate opalifère présentant des cristaux sub-automorphes de feldspath alcalin (Fd) et un fragment de ponce (P) dont les bordures altérées se confondent avec la matrice cryptocristalline.

Au MEB et au MOLP, certaines vésicules de fragments présentent un remplissage avec des billes de silice (celles observées ont été mesurées à 650 nm en moyenne). Le remplissage en billes de silice s'accompagne d'une bordure fibreuse (également composée de silice, mais avec 10,4 % poids d'alumine ; Figure III-17).



*Figure III-17 : Image en BSE d'une vacuole remplie de billes de silice d'environ 650 nm de diamètre. Ce remplissage est accompagné avec une bordure fibreuse (dont les analyses EDS montrent une concentration de 10,4 % poids d'alumine).*

Le tuf composant la strate opalifère contient des traces fossiles de végétaux. Il a notamment été observé des fossiles de feuilles, parfois bien conservés (Figure III-18 en haut). Plus au nord de la mine, un tronc fossile de 40 cm de diamètre et 3 m de longueur (pour la partie visible) a été identifié aux coordonnées 11°34'24.4'' N ; 39°13'13.4'' E (Figure III-18 en bas).



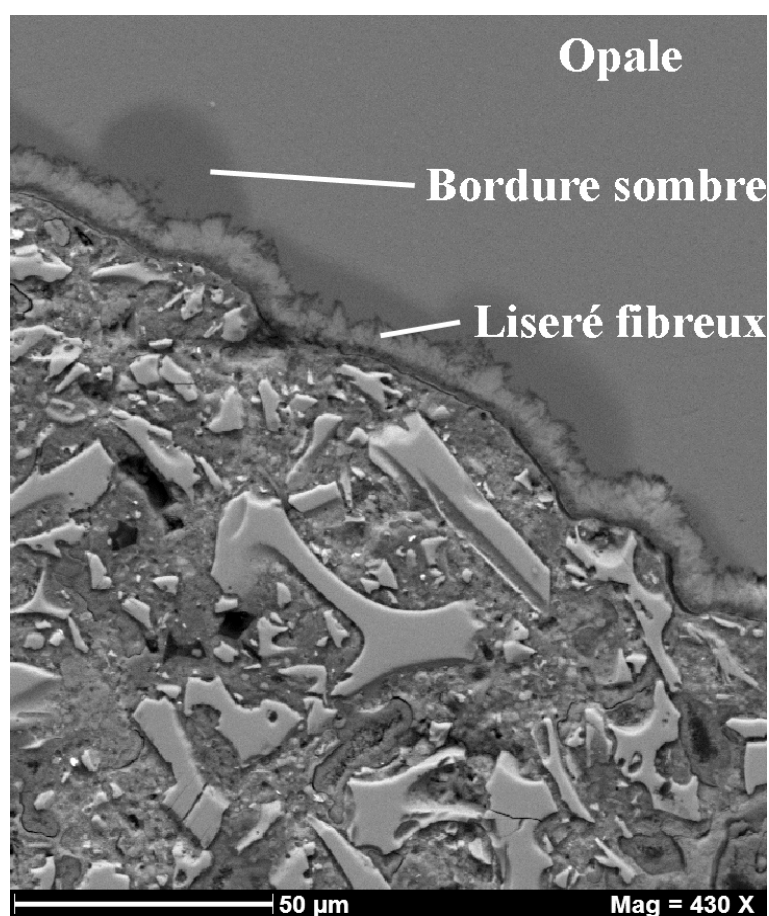


Figure III-18 : Fossiles végétaux observés dans la strate opalifère (échantillon n° 101). En haut, un fossile de feuille bien préservé (on peut observer des fragments de ponce pluri-millimétriques dans la roche). En bas, tronc silicifié de taille métrique observé plus au nord de la mine.

## 2. Couche opalifère

Dans les roches échantillonnées dans les déblais, ainsi que dans l'exploitation observée, l'opale se trouve dans deux contextes différents. Dans la majorité des cas, l'opale est présente dans la porosité du tuf composant la strate opalifère. Le second type d'opale est associé à une pélite volcanique épiciastique.

Les opales observées dans les porosités (au MEB et au MOLP) possèdent une bordure de 5 à 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'opale de même composition que le cœur, mais plus hydratée. Entre cette bordure hydratée et le contact avec la roche encaissante, il y a toujours un liseré de silice fibreuse, pas nécessairement continu. Dans quelques cas, ce liseré a été observé recouvrant la surface des pores vides de la roche. Ce liseré fibreux possède une concentration en impuretés (mesuré en EDS entre 10,7 et 12,5 % poids d'alumine) supérieure à celle des opales auquel il est associé (mesurée entre 1,4 et 2,16 % poids d'alumine). Ce liseré semble posséder une teneur en fluide moins élevée (Figure III-19).



Elément	Opale	Bordure sombre	Liseré fibreux
SiO <sub>2</sub>	92,95	75,07	76,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,32	2,57	12,55
CaO	0,85	0,85	4
K <sub>2</sub> O	0,73	0,24	1,58
<b>Total</b>	<b>97,85</b>	<b>78,73</b>	<b>95,04</b>

Figure III-19 : À gauche, image en BSE d'une bordure d'opale en contact avec la roche encaissante (on distingue des échantillons de verre dans une pâte fine). À droite, analyses EDS (pourcentage massique élémentaire) des 3 zones identifiées (opale, la bordure sombre et le liseré fibreux).

Le second type d'opale est associé à une pélite volcanique épiciastique possédant une texture porphyrique dans une matrice cryptocristalline (Figure III-20). Les phénocristaux composent jusqu'à 60 % de la roche. Ils sont composés de feldspath alcalin et de quartz millimétrique à pluri-millimétrique sub-automorphe. Les quelques cristaux d'amphibole observés, de taille infra-millimétrique, sont identifiés comme faisant partie de la série des actinolites par Raman. Les phénocristaux sont entourés de minéraux cryptocristallins avec un débit en feuillet, brun en LPNA et polarisant dans les couleurs de la fin du 2<sup>ème</sup> ordre et début du 3<sup>ème</sup> ordre en LPA. Ces minéraux semblent être de la famille des



smectites. L'opale se trouve dans des zones arrondies, entourées de smectites et elle possède également la bordure complexe décrite précédemment (bordure hydratée et liseré fibreux, Figure III-19).

Certaines roches récoltées montrent l'opale (légèrement bleue par diffusion) dans le ciment entourant les éléments millimétriques bruns non jointifs dans une matrice plus claire (Figure III-20). Ces éléments sont amorphes en LPA. Le ciment possède une texture granuleuse avec de l'opale et des minéraux en feuillet entre les agrégats infra-millimétriques. Les agrégats qui donnent la texture granuleuse sont principalement amorphes. Les grains infra-millimétriques du ciment ainsi que les éléments arrondis bruns ont tous une couche de ces minéraux en feuillet. Il subsiste quelques cristaux submillimétriques de quartz, feldspath, amphiboles et clinopyroxènes sub-automorphes. Ces cristaux sont principalement contenus dans les éléments centimétriques. Les fragments de ponce sont exclusivement présents dans les éléments centimétriques. Les opales en ciment de cette roche contiennent des inclusions en forme de faucille composées de globules bruns micrométriques. Le signal Raman de ces globules bruns montre une bande à  $645\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à des oxydes ou hydroxydes de manganèse. Dans la lame observée, il est commun de voir en LPA des couleurs de diffraction dans ces opales. Ces couleurs s'organisent parfois en forme de couches parallèles micrométriques correspondant à des macles polysynthétiques dans le réseau diffractant (Figure III-21).

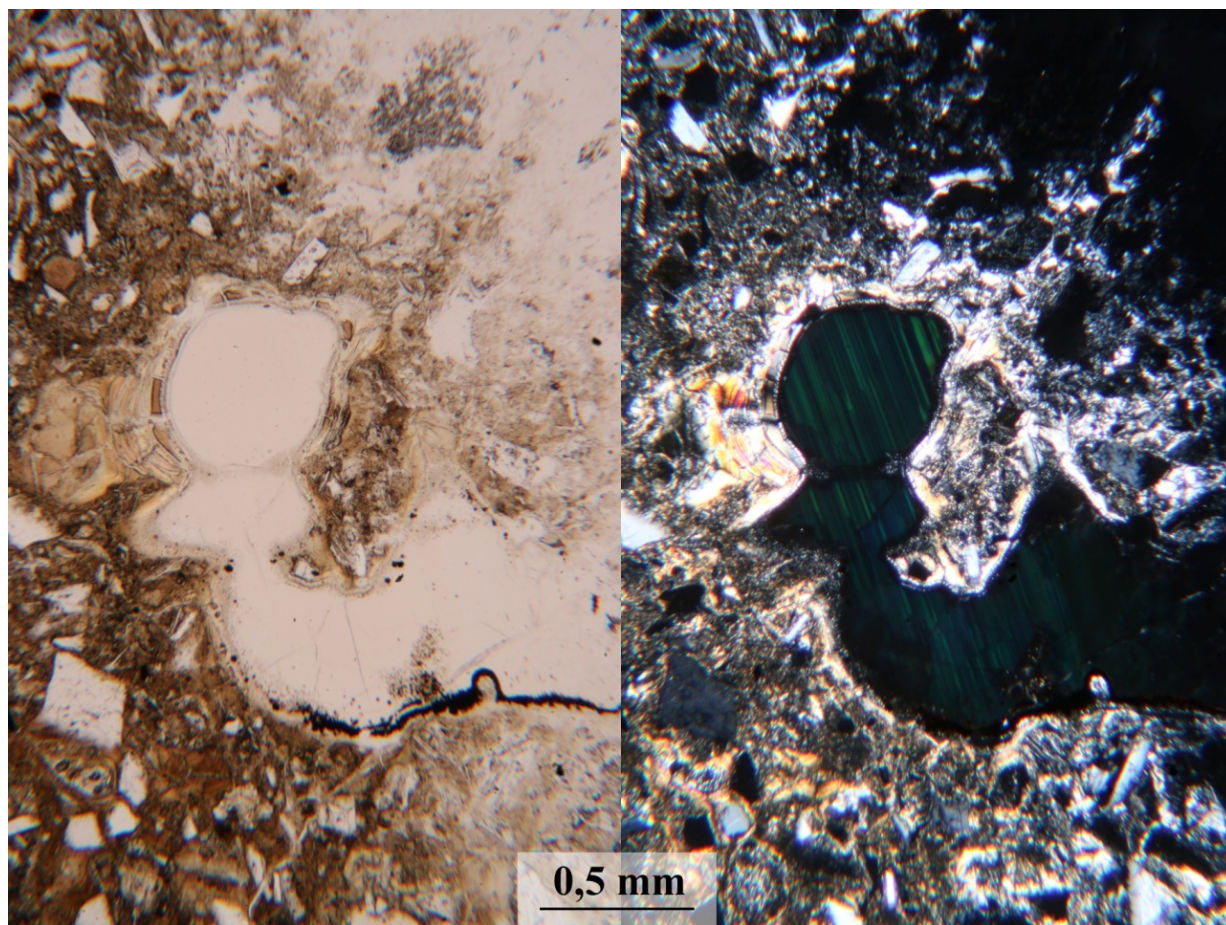


Figure III-20 : Opale dans une roche (n°106) en LPNA (à gauche) et LPA (à droite). L'opale est entourée d'un liseré fibreux (blanc en LPNA et polarisant dans le premier ordre en LPA) qui est ensuite entouré de smectites (brunes en LPNA, polarisant dans le début du 3<sup>ème</sup> ordre).



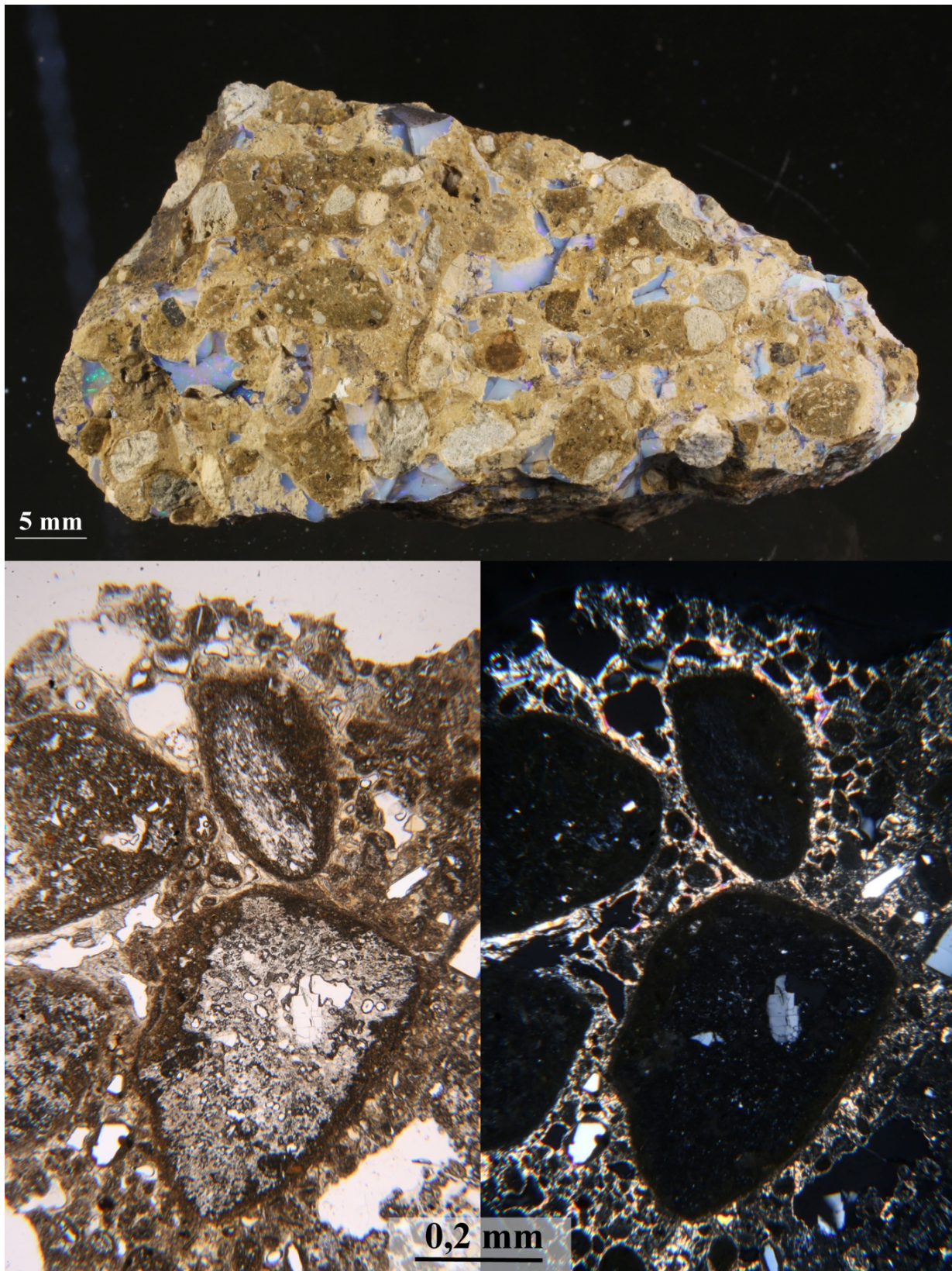


Figure III-21 : En haut, roche avec des éléments bruns arrondis dans une matrice claire et des opales en ciment (échantillons n°110). En bas : observations au MOLP (LPNA à gauche, LPA à droite) de cette roche à ciment d'opale. Les minéraux en feuillets (polarisant dans le 3<sup>ème</sup> ordre) sont restreints au ciment, comme l'opale.

Des cristaux pseudo-cubique de taille millimétrique (jaunes à incolores) se trouvent dans les cavités de la couche opalifère, ainsi qu'en inclusion dans les opales (au contact avec la roche encaissante). Le spectre Raman de ces cristaux montre un signal caractéristique de la chabazite (Figure III-22).

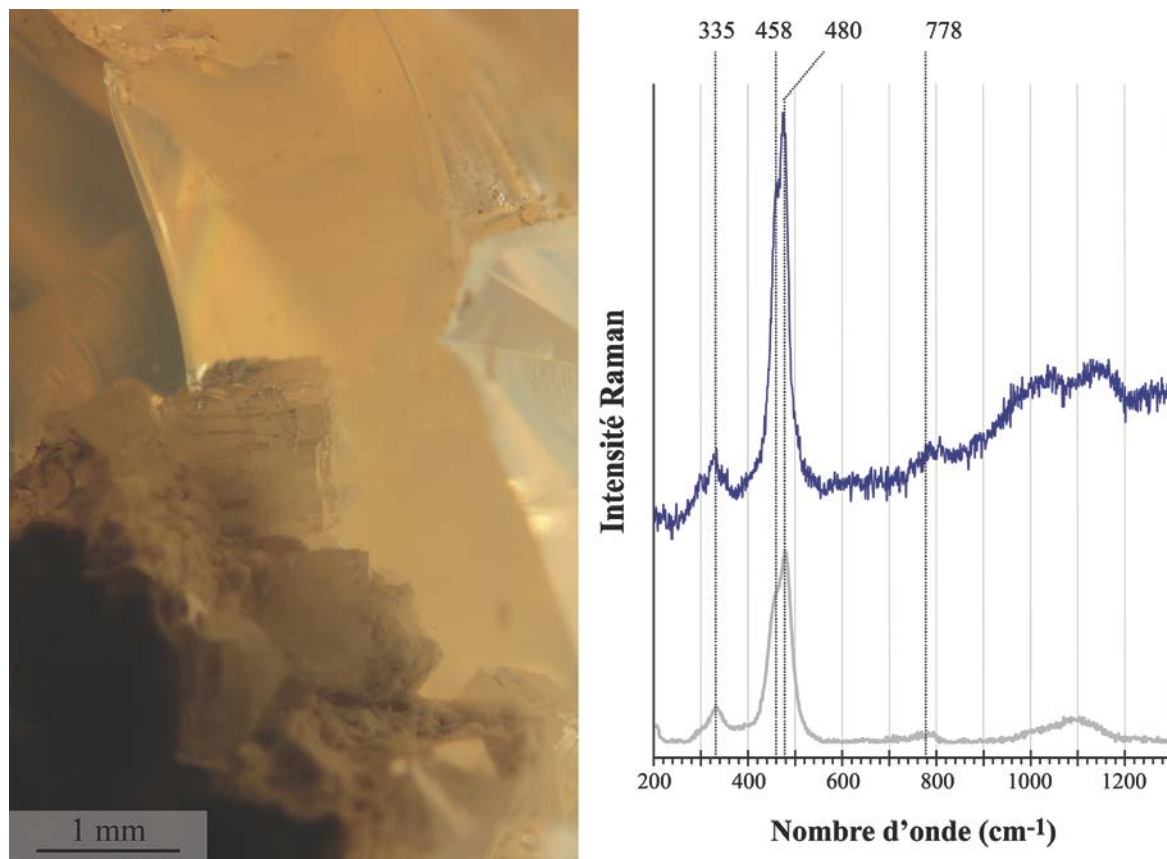


Figure III-22 : Microphotographie des cubes de zéolites dans une opale récoltée à Gelbate (n°107). Ces zéolites ont été identifiées au Raman (spectre à droite) comme de la chabazite. Le spectre de l'échantillon est en bleu et le spectre de référence est en gris (RRUFF n°R050075).

### 3. Opales de Gelbate

Les opales (n°103 et 111) récoltées à Gelbate contiennent des fossiles végétaux. Plusieurs morceaux de végétaux ont été fossilisés au contact de l'opale et de la roche encaissante (Figure III-23-a). Plusieurs opales de Gelbate présentent des jeux de couleur de type contraluz, c'est-à-dire que ces jeux de couleur sont visibles en lumière transmise, contrairement à la majorité des opales qui présentent leurs jeux de couleur grâce à une lumière réfléchie (Figure III-23-b). L'échantillon n°108 possède une cavité cylindrique (tapissée d'une couche noire) ressemblant aux fossiles végétaux remplie d'une opale à forts jeux de couleur (Figure III-23-c).



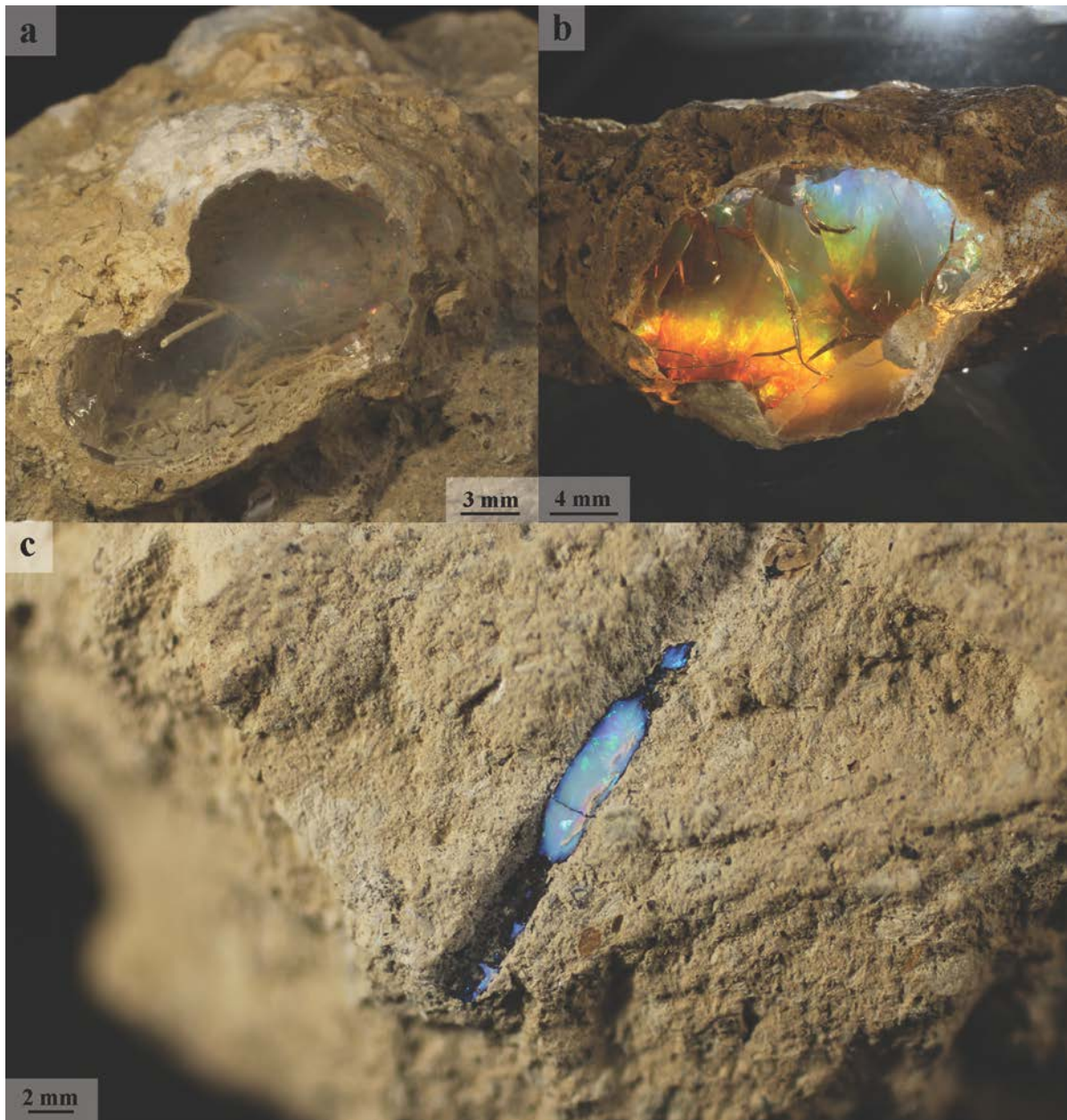


Figure III-23 : Opales récoltées à la mine de Gelbate :

*a* : opale (n°111) présentant des fossiles végétaux en inclusions. La grande majorité de ces fossiles est concentrée sur une bordure de l'opale.

*b* : opale (n°109) présentant des jeux de couleur de type contraluz, c'est-à-dire que ces jeux de couleur sont visibles en lumière transmise.

*c* : une opale noble remplissant une cavité cylindrique ressemblant à une cavité laissée par un fossile végétal (échantillon n°108).



## iii ) Dima

L'accès à la mine de Dima, située aux coordonnées 11°32'7.0''N ; 39°12'16.5''E à une altitude de 2680 m, se fait après 1h30 de marche depuis la route descendant du plateau vers Dessié (11°33'0,3''N ; 39°12'42''E). L'exploitation s'étend latéralement de 350 m, sur un éperon rocheux. L'extraction a la particularité d'être en deux étages, séparés entre 10 et 15 m de roche, dont une strate massive de couleur verte (Figure III-24 et Figure III-25). La zone exploitée est entourée de plusieurs tunnels d'extraction abandonnés.

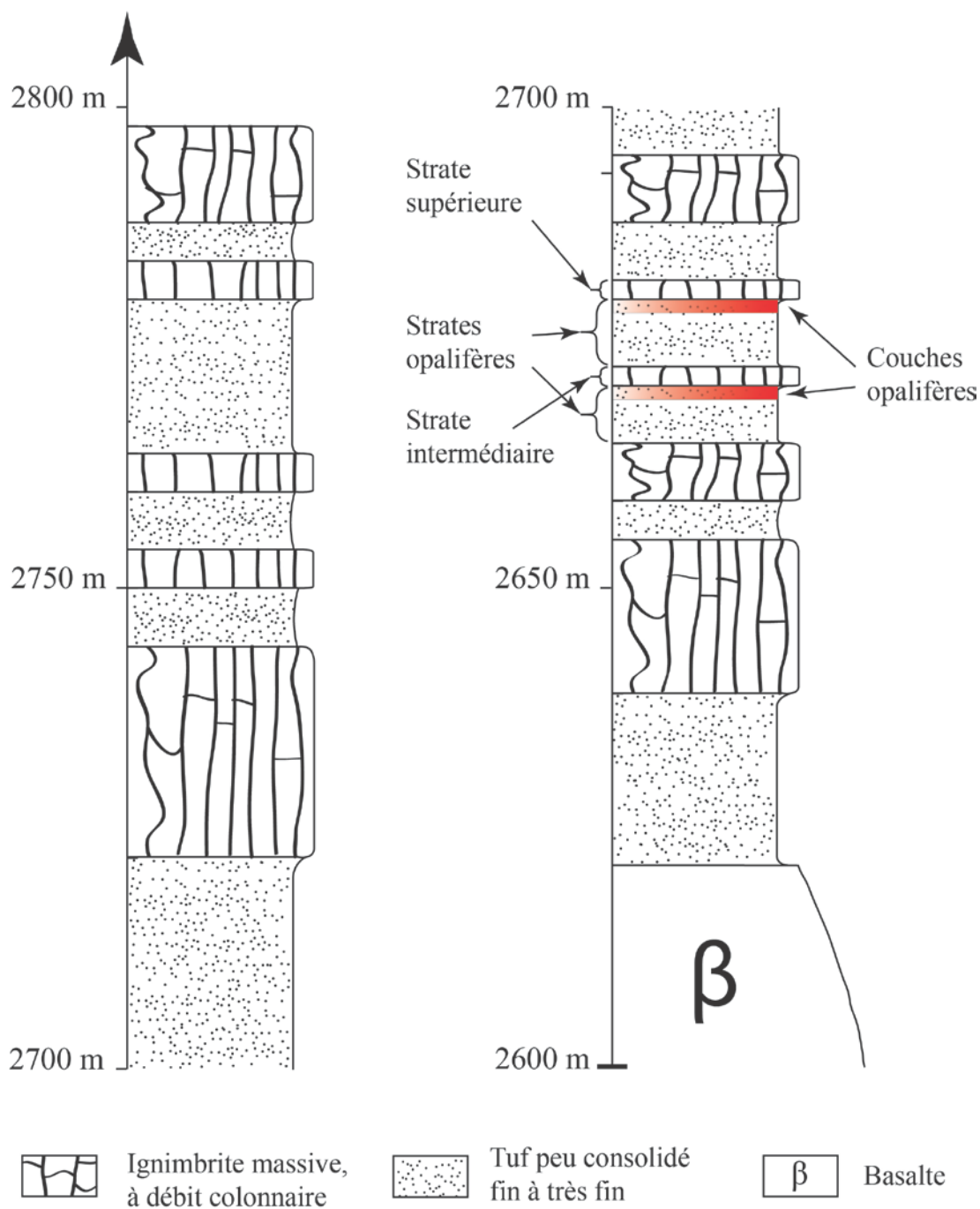
Log de la colonne acide à Dima

Figure III-24 : Colonne lithostratigraphique de la séquence acide sur la mine de Dima.

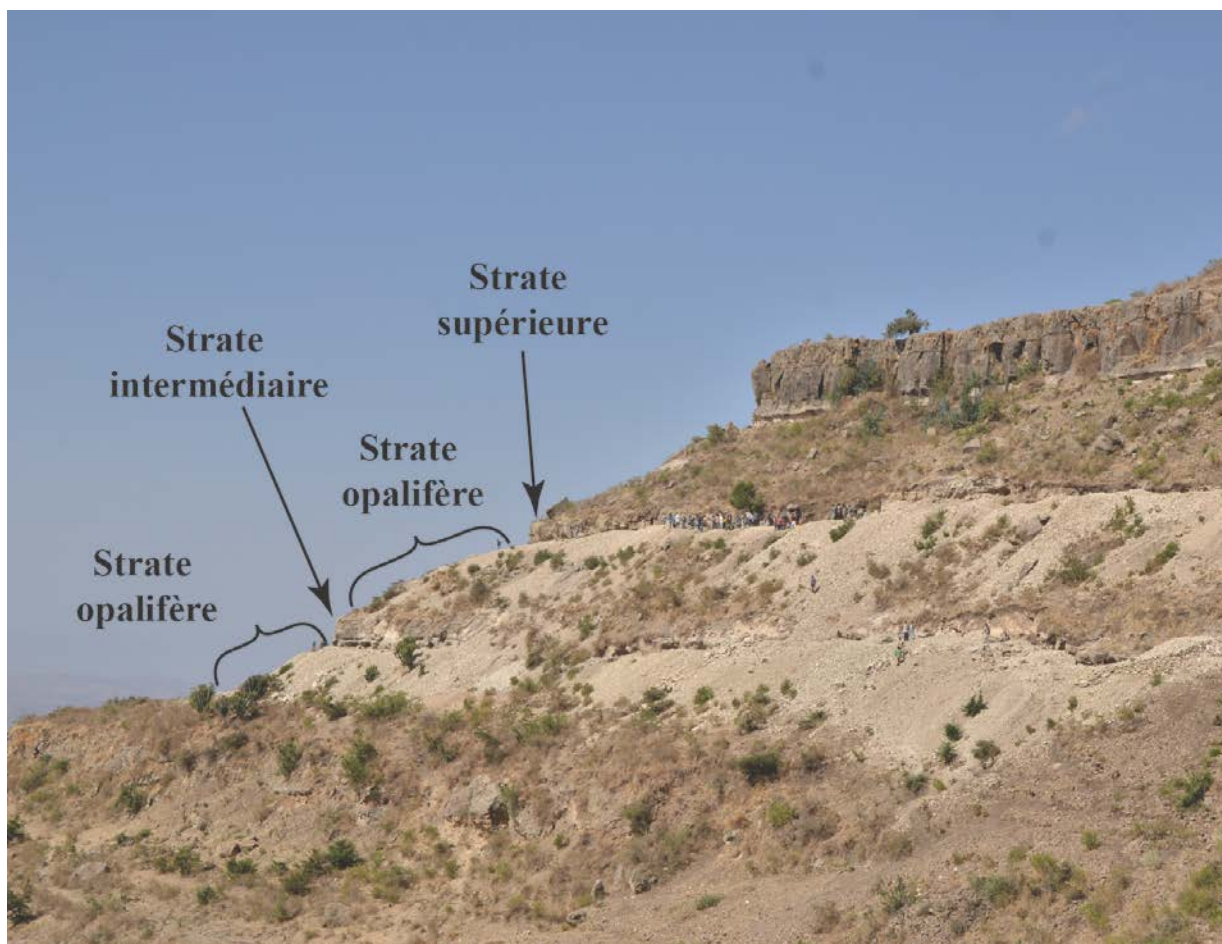


Figure III-25 : Photographie de la mine de Dima.

#### 1. *Strate supérieure*

La strate supérieure est un tuf fin d'aspect massif. Ce tuf possède une texture vitroclastique avec quelques rares microcristaux sub-automorphes à xénomorphes de quartz, feldspath alcalin et clinopyroxène (Figure III-26). Les échardes de verre et les cristaux sont dans une pâte cryptocristalline. Cette couche ne présente pas de figures franches d'altération.

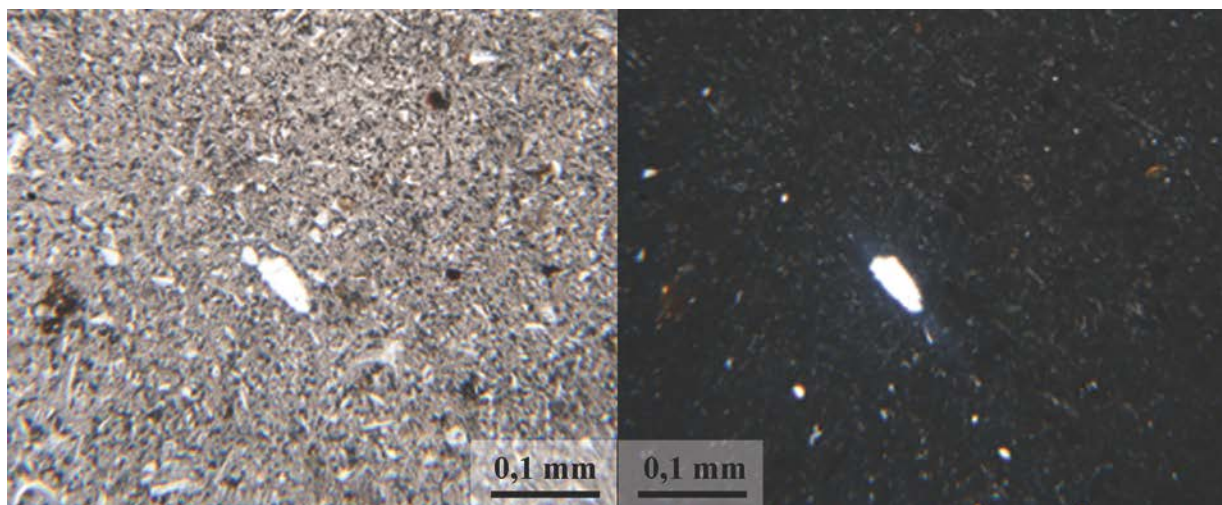


Figure III-26 : Observations au MOLP (LPNA à gauche, LPA à droite) de la strate supérieure.

## 2. *Strate intermédiaire*

Entre les deux strates opalifères, la strate intermédiaire se compose d'une roche massive verdâtre. Cette roche montre une texture porphyrique avec des phénocristaux de feldspath alcalin, de clinopyroxène et d'amphibole sub-automorphes à automorphes équigranulaires (infra-millimétriques) dans une matrice aphanitique. Les phénocristaux paraissent orientés, et cette orientation est reprise en filigrane dans la matrice (Figure III-27). Certains fantômes d'échardes de verre subsistent dans la matrice, et ceux-ci possèdent parfois une structure axiolitique. Il y a dans cette roche des vésicules de silice amorphe orange, semblables aux opales.

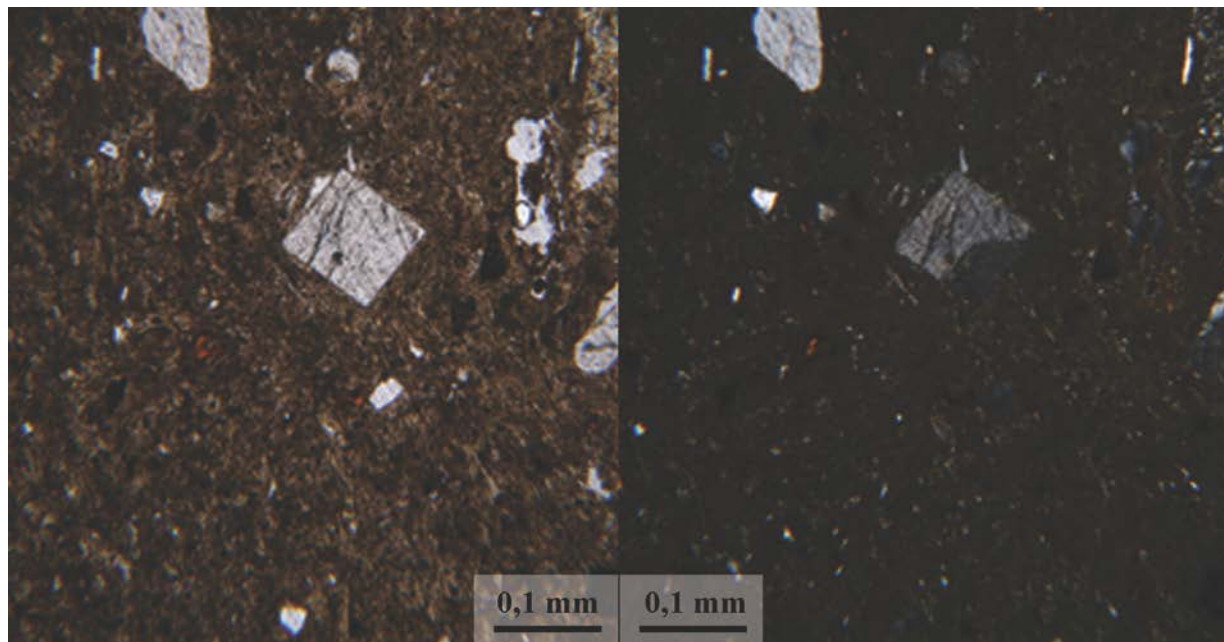


Figure III-27 : Observations au MOLP (LPNA à gauche et LPA à droite) de la roche verdâtre qui sépare les deux couches exploitées.

## 3. *Strates opalifères*

Les strates opalifères sont composées de pélites volcaniques épicastiques. La matrice est composée d'échardes de verre, ainsi que de rares microcristaux sub-automorphes infra-millimétriques de clinopyroxène. La pâte de cette matrice est cryptocristalline et aucune écharde de verre n'est visible au MOLP. Les cavités sont parfois tapissées de cristaux pseudo-cubiques orange que les analyses Raman identifient comme étant de la chabazite. Toute la roche est très riche en oxydes de fer.

Cette roche présente une quantité variable de nodules non jointifs. Les nodules présentent une structure concentrique (Figure III-28), dont le centre est mal défini (souvent un amas de cristaux). Ces nodules sont plus riches en fer que la matrice alentour. La matrice englobant ces nodules possède une texture porphyrique avec des cristaux sub-automorphes infra-millimétriques de feldspath alcalin (sanidines et anorthoses ;  $Ab_{58-85}$  mesuré par EDS) et de quartz.



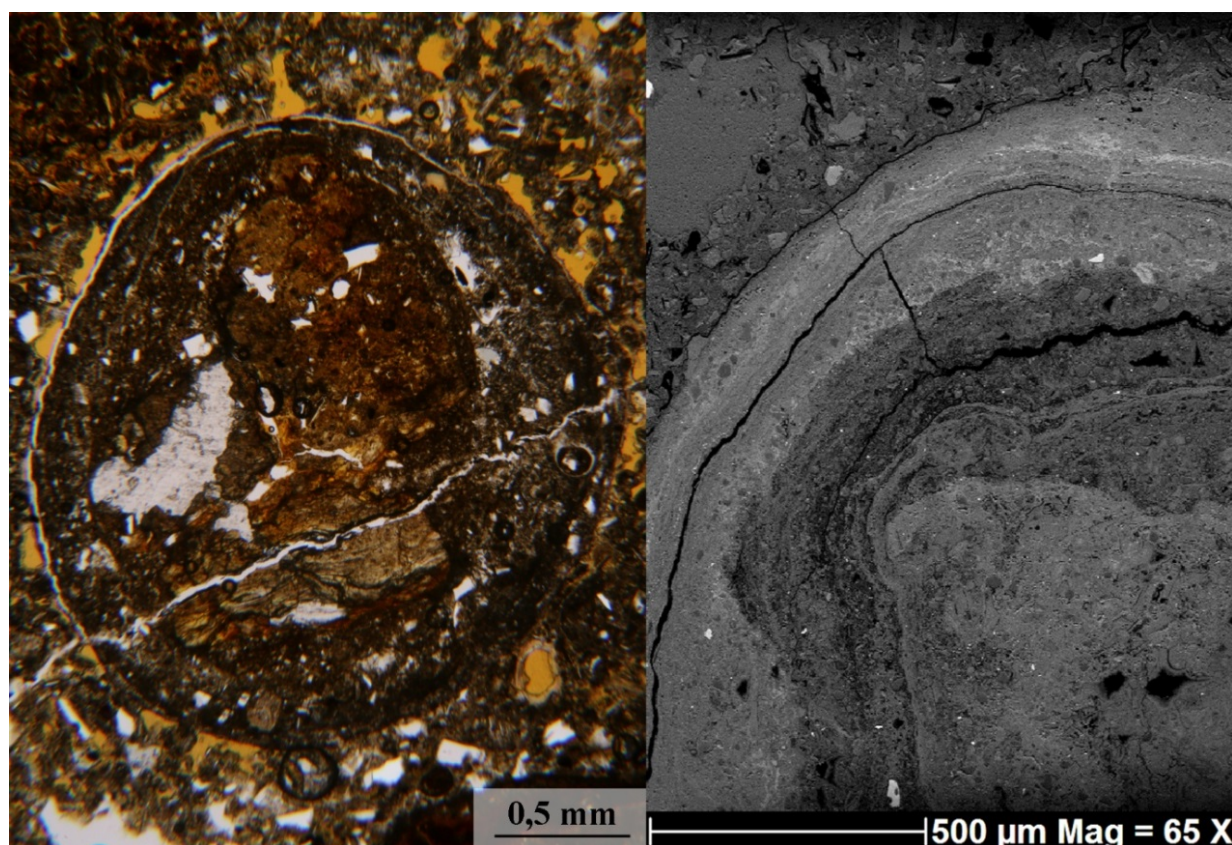


Figure III-28 : Observations des nodules présents dans la strate opalifère. Au MOLP, à gauche, on note la présence d'un remplissage massif des porosités par de la silice orange (la fracture blanche qui traverse la sphérule est due à la préparation de la lame). Au MEB (à droite, en BSE), on observe la structure concentrique d'un nodule.

#### 4. Couches opalifères

Les deux couches opalifères observées possèdent les mêmes caractéristiques. Les opales se trouvent essentiellement dans la porosité de la roche et les fractures. Si les fractures traversent les nodules, celles-ci sont également remplies d'opale. Dans des cavités proches de quelques millimètres, des opales incolores et orange se côtoient. Plus la roche est riche en oxyde de fer, plus les opales sont brunes à oranges. Sous microscope (optique ou électronique), les opales orange en lame mince sont bordées de minéraux de type argileux, avec les mêmes propriétés optiques (sous MOLP) que les smectites alumineuses identifiées précédemment, ce que confirment les analyses EDS (Figure III-29). Les opales analysées à l'EDS présentent une concentration en fer entre 2,95 et 4,66 % poids. Au MOLP, des cristaux cubiques sont présents dans ces veines d'opales orange, qui ont été identifiés comme de la chabazite au Raman (Figure III-29). La couche opalifère contient une lentille d'épaisseur décimétrique et de longueur métrique d'opale commune de couleur brune opaque.

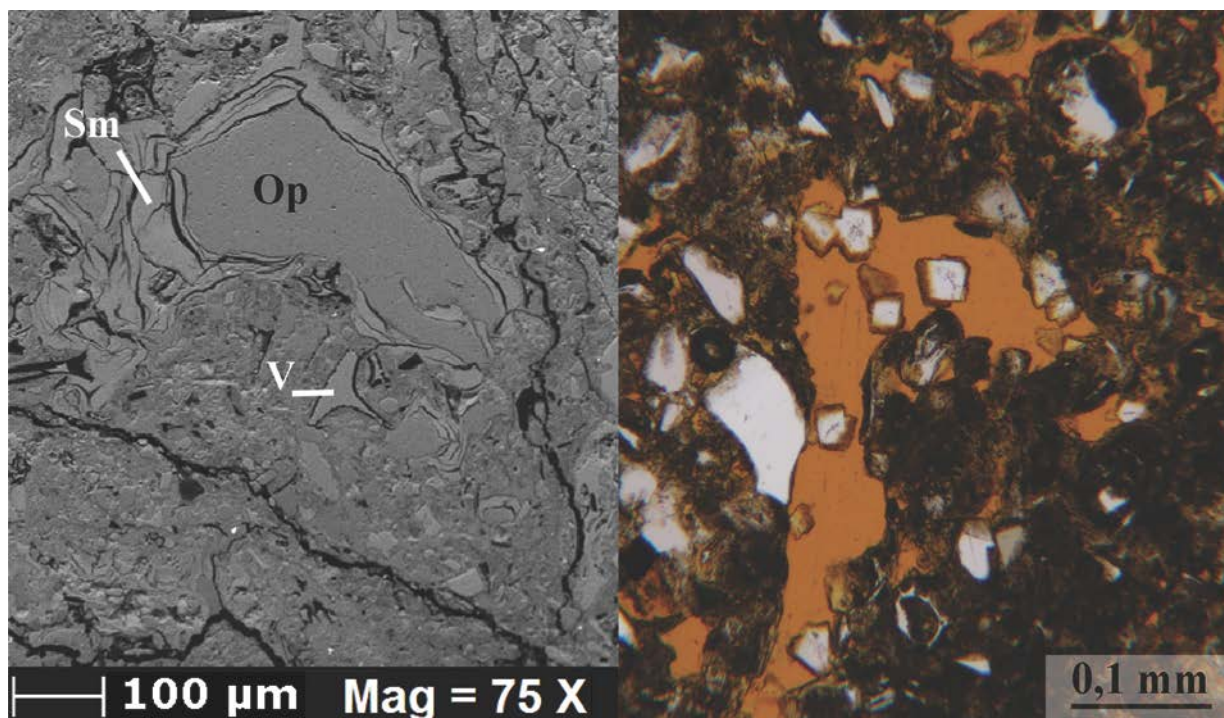


Figure III-29 : À gauche, image au MEB (mode BSE) d'une opale (Op) bordée de smectites alumineuse (Sm) dans une matrice fine avec quelques échardes de verre (V). À droite, observation au MOLP d'une opale orange avec des inclusions cubiques identifiées comme de la chabazite par Raman.

## 5. Opales de Dima

Selon les mineurs, il n'existe pas de grande différence entre les opales récoltées dans les deux couches opalifères. La grande majorité des opales observées sont des opales orange à noires. Elles présentent toutes un signal Raman d'opales-CT. Une opale (n°121), de couleur brune, contient une grande quantité de fossiles végétaux. L'opale n°128 présente, au contact avec la roche encaissante, un tapissage de cristaux cubiques incolores à jaunes. Le signal Raman correspond à celui de la chabazite.

### a. Structure des fossiles végétaux

Les fossiles ont la forme de tiges ou de racines totalement fossilisées dans l'opale. Pour étudier de manière plus précise leurs morphologies, des lames minces de l'opale n°121 (riche en fossiles), ont été faites. Les observations sous MOLP et au MEB montrent que la grande majorité de ces fossiles sont en forme de tube, c'est-à-dire que seule la partie externe est présente et l'intérieur est composé de silice semblable à l'opale hôte. Les structures cellulaires externes, les mieux conservées, sont composées de plusieurs couches concentriques de cellules à section rectangulaire. Dans la majorité des cas, les coupes transversales montrent que l'allongement des cellules est perpendiculaire au rayon du tube. Parfois, des cristaux de chabazite (identifiées au Raman) sont associés à ces racines (Figure III-30).



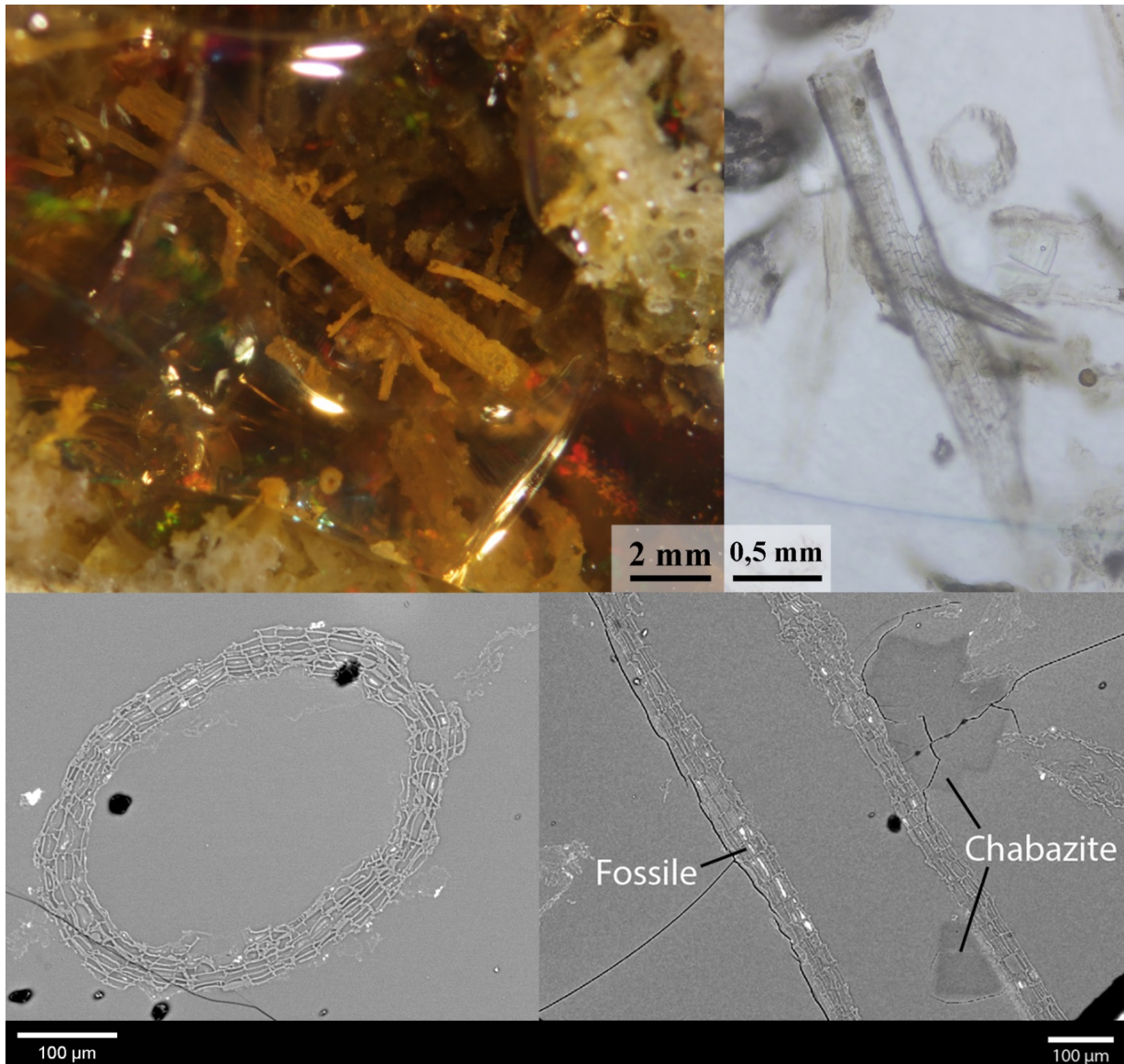


Figure III-30 : Observations macroscopiques et microscopiques de fossiles végétaux dans l'opale (n°121) de Dima. En haut à gauche, microphotographie d'un ensemble de fossiles végétaux dans. À droite, observation d'un fossile végétal au MOLP (LPNA), les cellules rectangulaires qui composaient le végétal sont bien visibles. En bas, image MEB (mode BSE) de fossiles végétaux (à gauche), parfois associés à des cristaux de chabazite (identifié au Raman) en contact (à droite).

## iv ) Minch

Après deux kilomètres sur la route menant vers Dessié, la descente vers la mine de Minch commence à 11°34'7,9"N ; 39°34'35,5". Après 1h15 de marche de Wegel Tena, on arrive à la mine aux coordonnées 11°33'44,4"N ; 39°13'47,9"E, à une altitude de 2730 m. L'exploitation se fait sur 100 m d'extension latérale non continue, et en deux étages séparés de quelques mètres (Figure III-31 et Figure III-32).

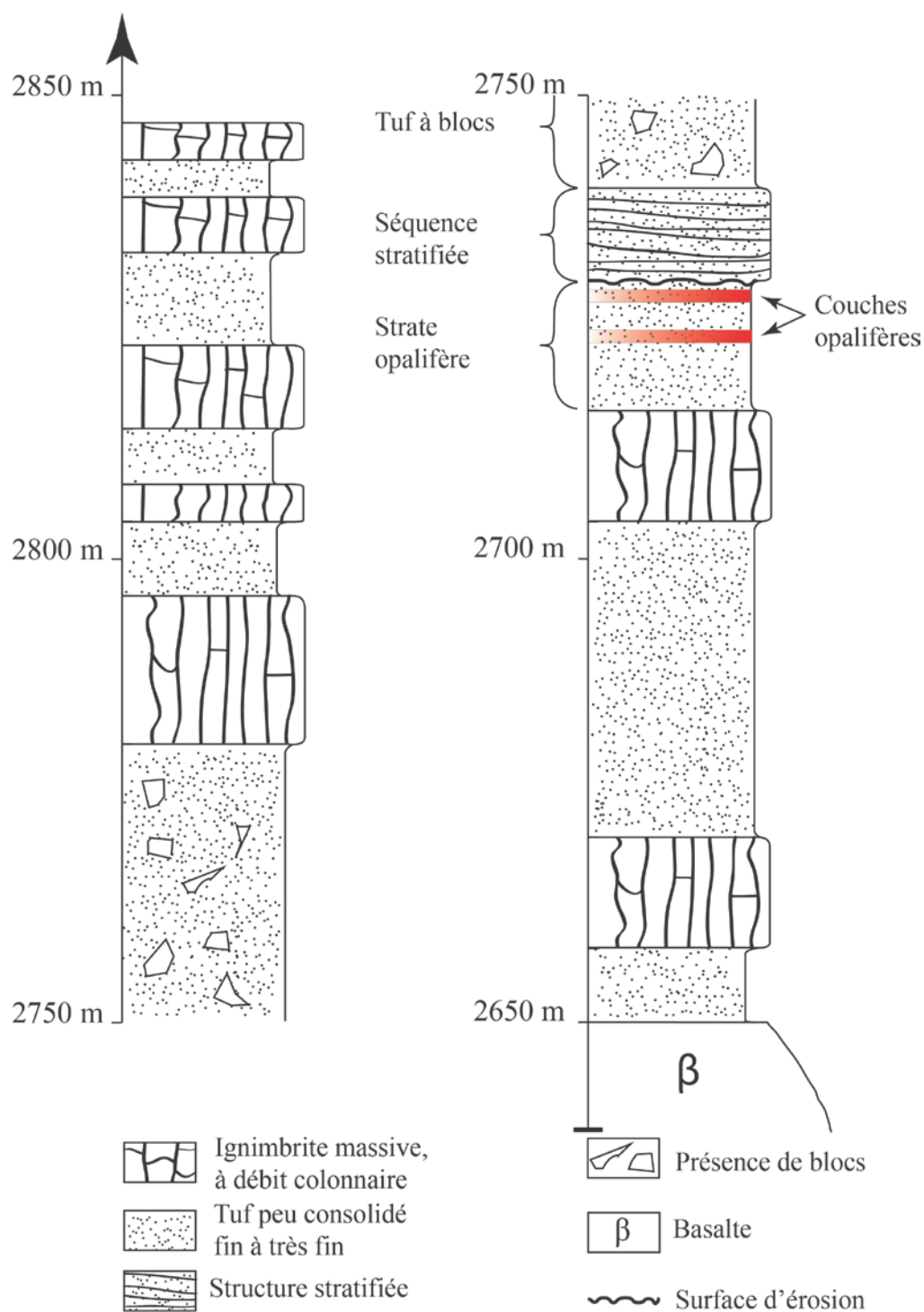
Log de la colonne acide à Minch

Figure III-31 ; Colonne lithostratigraphique de la séquence acide observée à la mine de Minch.





Figure III-32 : Photographie de la zone de Minch (photographie : F. Mazzero).

### 1. *Tuf à blocs*

Une couche de 40 m d'épaisseur d'une roche claire composée de gros blocs sporadiquement répartis dans un tuf fin est observée 10 m au-dessus de la strate opalifère (Figure III-33-a). Dans cette roche, de nombreux fossiles végétaux silicifiés ont été trouvés, notamment des fragments de troncs, indiquant un environnement de dépôt violent (cohérent avec une coulée pyroclastique ; Figure III-33-b). Au MOLP, cette roche présente une texture porphyrique avec une matrice vitroclastique. Les phénocristaux sub-millimétriques sont principalement composés de feldspath alcalin sub-automorphe et de quartz xénomorphes. Quelques rares microcristaux infra-millimétriques de clinopyroxènes verts xénomorphes et d'amphiboles brunes automorphes sont présents. Un phénocristal de quartz possède des inclusions d'amphiboles brunes automorphes. Ce tuf possède également des fragments de ponces millimétriques (Figure III-33-c), ainsi que des fragments de verre sub-millimétriques à structure perlitique. Des amas millimétriques de microlithes infra-millimétriques de feldspaths plagioclases sont également présents dans cette roche (Figure III-33-d).





Figure III-33 : Observations du tuf à blocs.

a : photographie du tuf à blocs qui surmonte Minch.

b : bois silicifié provenant du tuf à blocs.

c : fragment de ponce dans le tuf à blocs.

d : amas de microlithes observé dans le tuf à blocs.



## 2. Séquence stratifiée

Une séquence de roche stratifiée sépare la strate opalifère et le tuf à bloc décrit ci-dessus. Cette séquence est constituée de deux séries superposées (notée A et B) à granoclassement vertical normal (granulométrie décroissante vers le haut). La série A est constituée de 3 couches distinctes (notée *inf*, *int* et *sup*) alors que la série B est constituée de 2 couches (*inf* et *sup* ; Figure III-34). La surface inférieure de cette séquence (au contact avec la strate opalifère) est irrégulière, fortement ondulée avec des figures de ravinement indiquant une surface d'érosion.

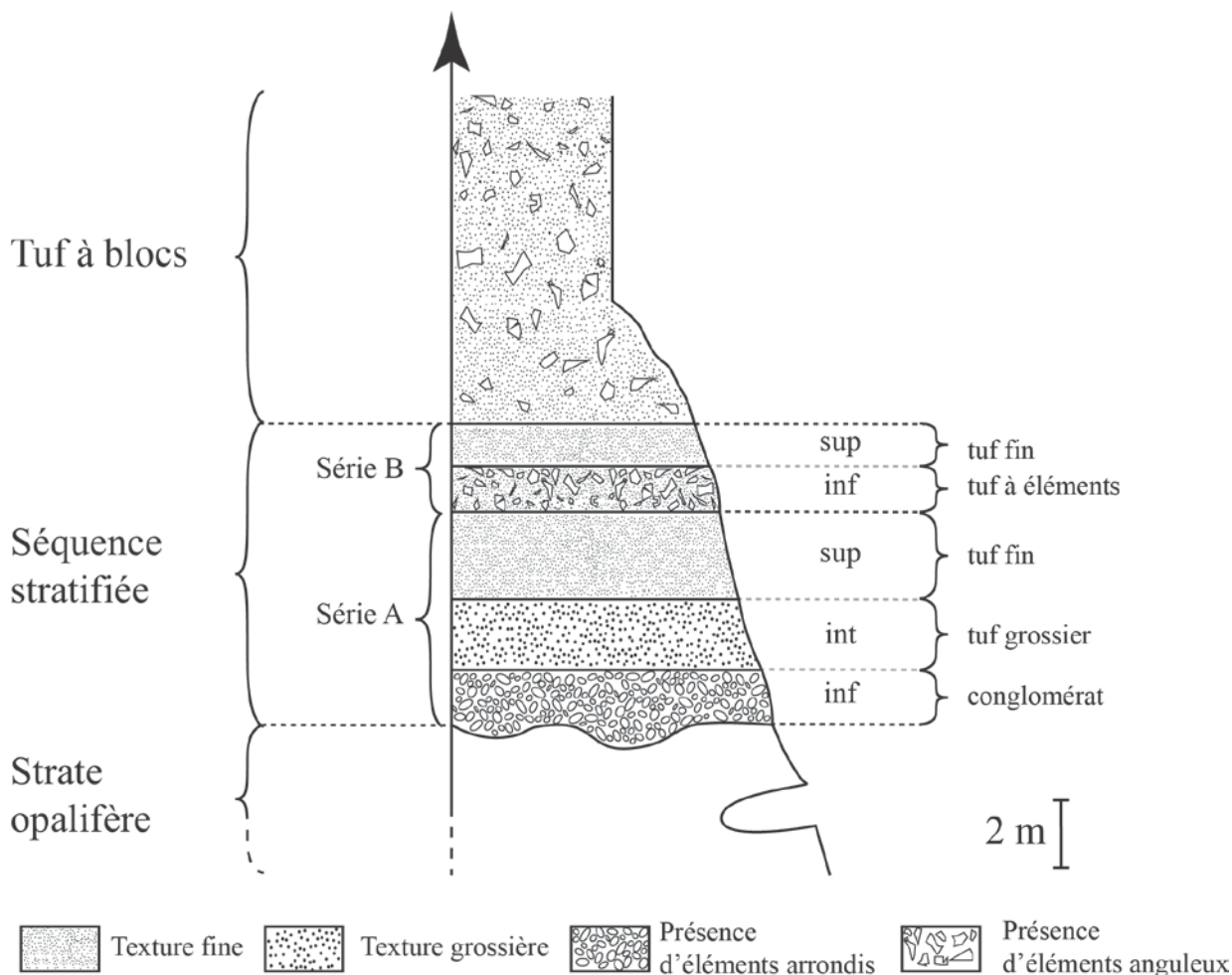


Figure III-34 : Colonne lithostratigraphique schématisée de la séquence stratifiée à l'aplomb de la mine.

Dans la série A, la couche inférieure (notée *inf*, en contact avec la strate opalifère) fait 1,5 m d'épaisseur. Elle est très consolidée et composée de nombreux éléments pluri-millimétriques cimentés. Les grains bien triés, constituant 80 % de la roche, sont globalement arrondis. Ils sont principalement composés de feldspath alcalin sub-automorphe à cryptoperthites. Les autres grains se composent de cristaux de quartz, d'amphibole ainsi que de clinopyroxène sub-automorphes. Le ciment est composé de silice amorphe et de cristaux automorphes de zéolites (signal Raman de l'heulandite). Des nodules pluri-millimétriques arrondis composés principalement de minéraux opaques, dans lequel il y a des baguettes de feldspaths (comme observé Figure III-33). Le signal Raman des baguettes de feldspaths est caractéristique de la série des plagioclases. Un seul fragment de verre très altéré (brun) à structure perlitique a été observé. La couche intermédiaire de cette série (notée *int*) fait 2 m d'épaisseur et se compose d'un tuf grossier avec quelques rares grains arrondis sub-millimétriques dans une matrice blanche pulvérulente. La couche supérieure (notée *sup*) de 2,5 m d'épaisseur est un tuf fin (aucun grain

visible à l'œil nu). Sous loupe binoculaire, des échardes de verres et des grains de taille infra-millimétrique sont observables.

Dans toute la série B, des fossiles végétaux silicifiés sont présents. La couche inférieure (notée inf) de 1,3 m d'épaisseur est composée d'éléments anguleux (ainsi que de fossiles végétaux silicifiés) dans un tuf fin. La couche supérieure (notée sup) est un tuf fin de texture vitroclastique avec quelques microcristaux infra-millimétriques de feldspaths alcalins, de quartz et de clinopyroxènes. Les échardes de verre et les microcristaux sont tous équigranulaires.

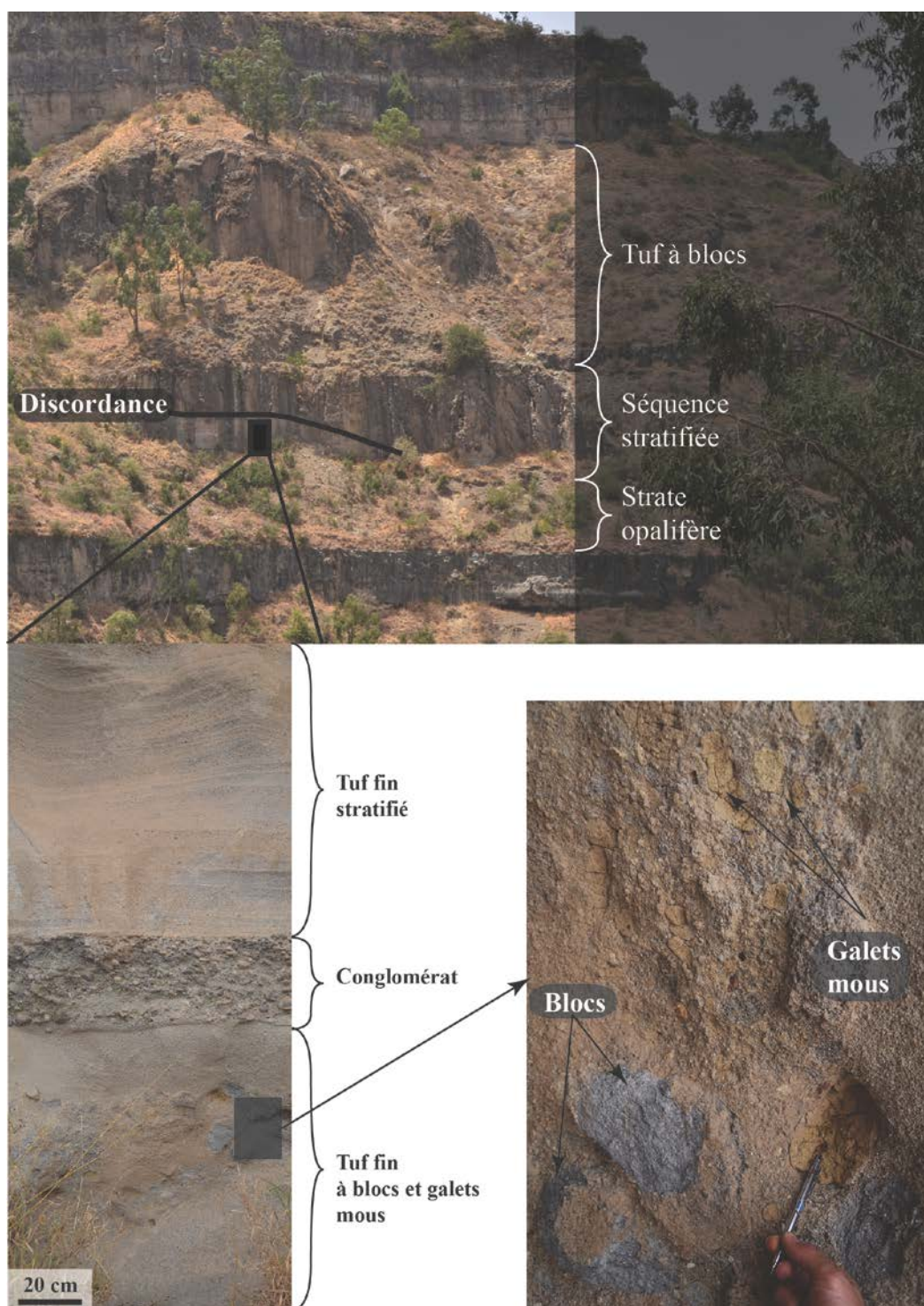


Figure III-35 : Détails de la séquence stratifiée observés à quelques centaines de mètres plus au nord de la mine. Cette séquence montre une discordance entre deux séries différentes, ainsi que des traces de remaniements.

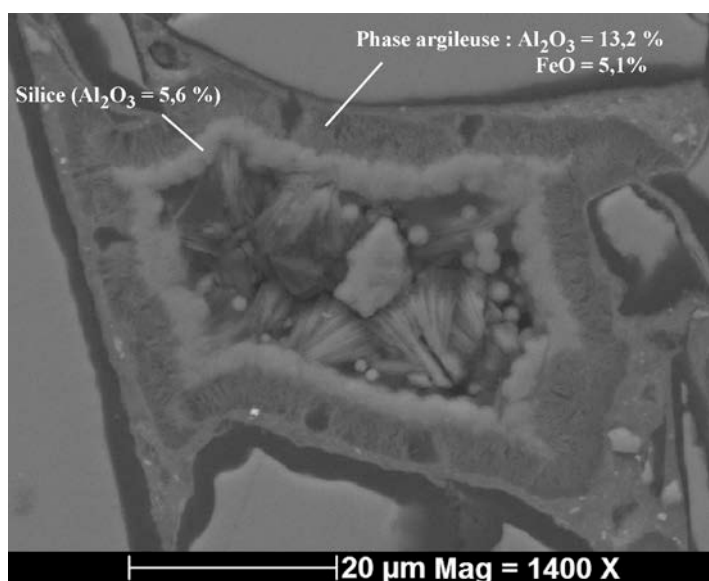
La séquence de roches stratifiées, décrite ici à l'aplomb de la mine, se retrouve sur une grande extension latérale (de l'ordre de la centaine de mètres) aux alentours, mais avec quelques variations latérales. Cette même séquence a été retrouvée plus au nord (Figure III-35). La couche *inf* de la série A est au contact avec la strate opalifère. Au-dessus, une couche d'environ 1 mètre de tuf fin (correspondant vraisemblablement à la couche *int* ou *sup* de la série A) montre une zone décimétrique constituée de blocs et de galets mous d'argile (Figure III-35). Cette couche semble donc avoir connu un remaniement important après une altération ou un dépôt argileux. Au-dessus, une couche décimétrique est un conglomérat constitué de galets arrondis pluri-centimétrique dans un ciment fin. La couche encore au-dessus est un tuf fin stratifié, avec parfois des figures d'entrecroisement (il n'y pas d'équivalent dans les séries précédentes). Toutes ces couches sont en discordance (Figure III-35) avec une série supérieure constituée d'une couche inférieure de tuf fin à bois fossile et d'une couche supérieure de tuf fin à blocs et bois fossile. Ces dernières couches n'ont pas pu être identifiées précisément à cause des conditions de sécurité.

### 3. Strate opalifère

La strate opalifère est un tuf fin à texture porphyrique et matrice vitroclastique. Les phénocristaux sont principalement composés de feldspath alcalin ( $Ab_{75-77}$  mesuré à l'EDS) millimétrique sub-automorphe à automorphe ainsi que de quartz submillimétrique xénomorphe. Quelques microcristaux d'amphiboles brunes infra-millimétriques sont également présents. Les opaques observés au MOLP des oxydes de fer et titane (identifié par EDS). Il a également été observé au MEB des inclusions d'apatite dans ces oxydes. Dans cette strate, les traces de fossiles végétaux présentent parfois des cristaux pseudo-cubiques associés en sphères. Ces cristaux montrent un signal de chabazite au Raman.

### 4. Couche opalifère

L'opale dans la strate opalifère se trouve dans les cavités de la roche, ainsi que dans certaines rares fractures. Au MEB, la silice est ubiquiste dans la matrice qui englobe les cristaux. Les pores sont tapissés d'un liseré à structure fibreuse très serrée qui possède une forte concentration en alumine (entre 13,2 et 18,9 % poids) et en fer ( $FeO \approx 5,1$  % poids). Ce liseré ressemble à une phase argileuse, mais les analyses EDS ne permettent pas leur classification. Ce tapissage forme un liseré de quelques microns (entre 2 et 5  $\mu m$ ) sur tous les pores. Quand ceux-ci sont assez grands, un second liseré, moins riche en alumine (entre 5,6 et 9,4 % poids) et possédant une structure fibro-radiée plus lâche se rajoute. Ce dernier est seulement présent dans les pores de la matrice, et il n'est pas observé dans les vésicules des



fragments de ponces (Figure III-36). Cependant, dans ces vésicules, quelques zones de silice fibro-radiées sont observées. Dans un pore, quelques billes de silice micrométriques isolées ont été constatées.

Figure III-36 : Exemple d'une porosité trouvée dans la couche opalifère. On note la présence d'un liseré d'une phase argileuse, suivi d'un liseré de silice riche en aluminium. Les fibres et les sphères visibles à l'intérieur sont composées de silice pure ( $>95$  % de  $SiO_2$ ).



### 5. Opales de Minch

Les opales de Minch possèdent une gamme de couleur allant de l'incolore au brun foncé. Le contact entre l'opale et la roche encaissante est fréquemment plus brun. De même, de nombreuses opales montrent des digites (des formes aux extrémités arrondies qui présentent une plage de jeux de couleur) et des jeux de couleur contraluz (c'est-à-dire en lumière transmise). Les inclusions micrométriques de cristaux ou zone brune dans ces opales sont fréquemment rencontrées, mais leur taille n'a pas permis de déterminer leur nature (Figure III-37 en bas à gauche). Dans quelques opales, des inclusions ellipsoïdales allongées en forme de gouttes ; selon la direction des digites, sont trouvés en grande quantité (échantillon n° 140 et 145 ; Figure III-37 à droite). Elles sont soit de couleur brune, soit identiques à l'opale hôte et elles présentent un signal équivalent à cette même opale. L'échantillon n°130 possède deux parties, une partie translucide noble de couleur brune et une autre partie commune blanche translucide (Figure III-37 en haut à gauche).

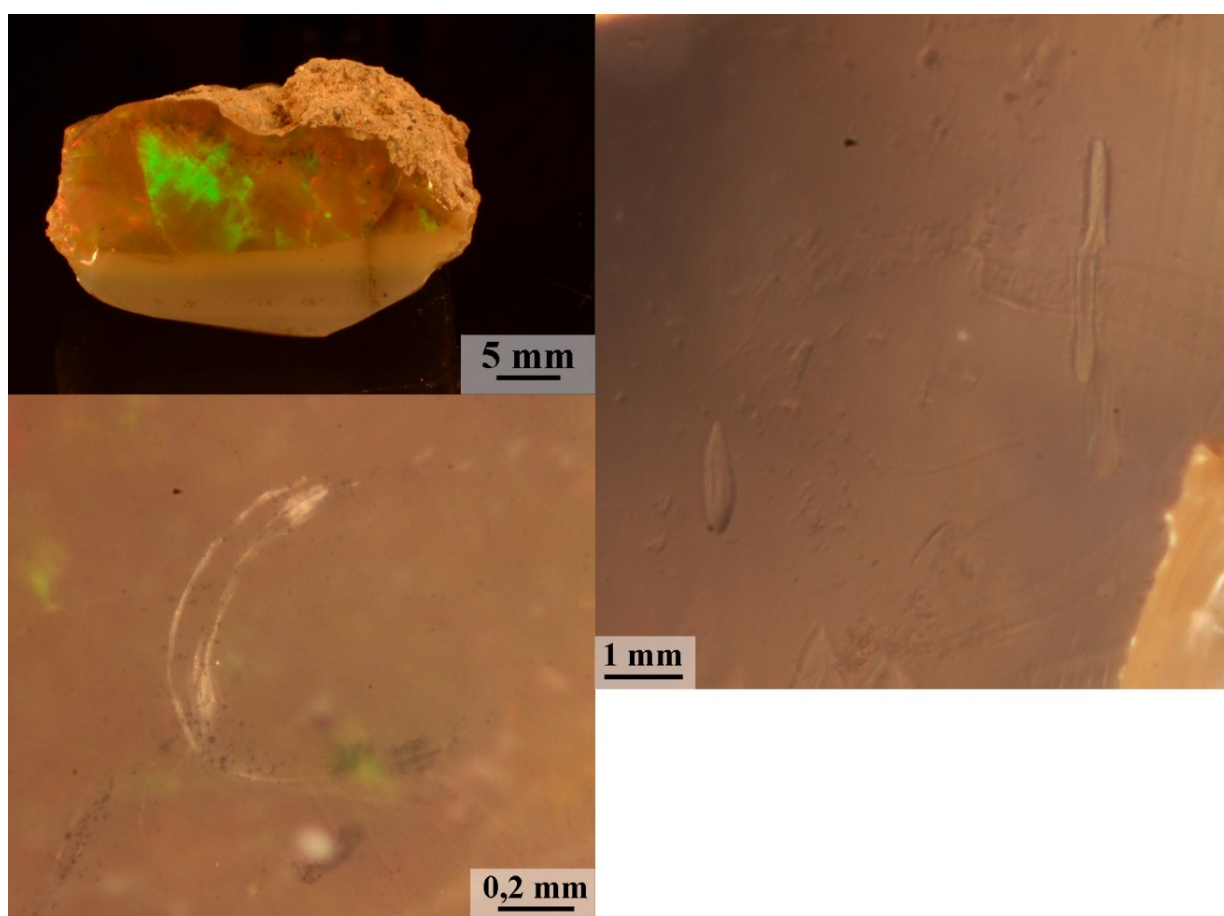


Figure III-37 : Opales et inclusions observées dans des opales de Minch. L'opale n° 130 présente un litage franc (en haut à gauche). Certaines opales présentent des inclusions en forme de gouttes millimétriques (n° 145, à droite). Ces inclusions en gouttes peuvent être associées à des cristaux noirs micrométriques (n° 140, en bas à gauche).

## v) Alehuwat

La mine d'Alehuwat est située aux coordonnées 11°37'0.4''N ; 39°13'10.8''E à une altitude de 2747 m. L'accès nécessite 4h de marche à partir du sommet du plateau (11°36'29,8''N ; 39°13'47,4''E ; Figure III-38). L'exploitation est très étendue latéralement (plusieurs centaines de mètres). Lors de notre visite, la mine était très peu exploitée, un récent éboulement ayant compromis la sécurité du site. Par conséquent, aucune opale ni roche opalifère n'ont pu être récoltées.

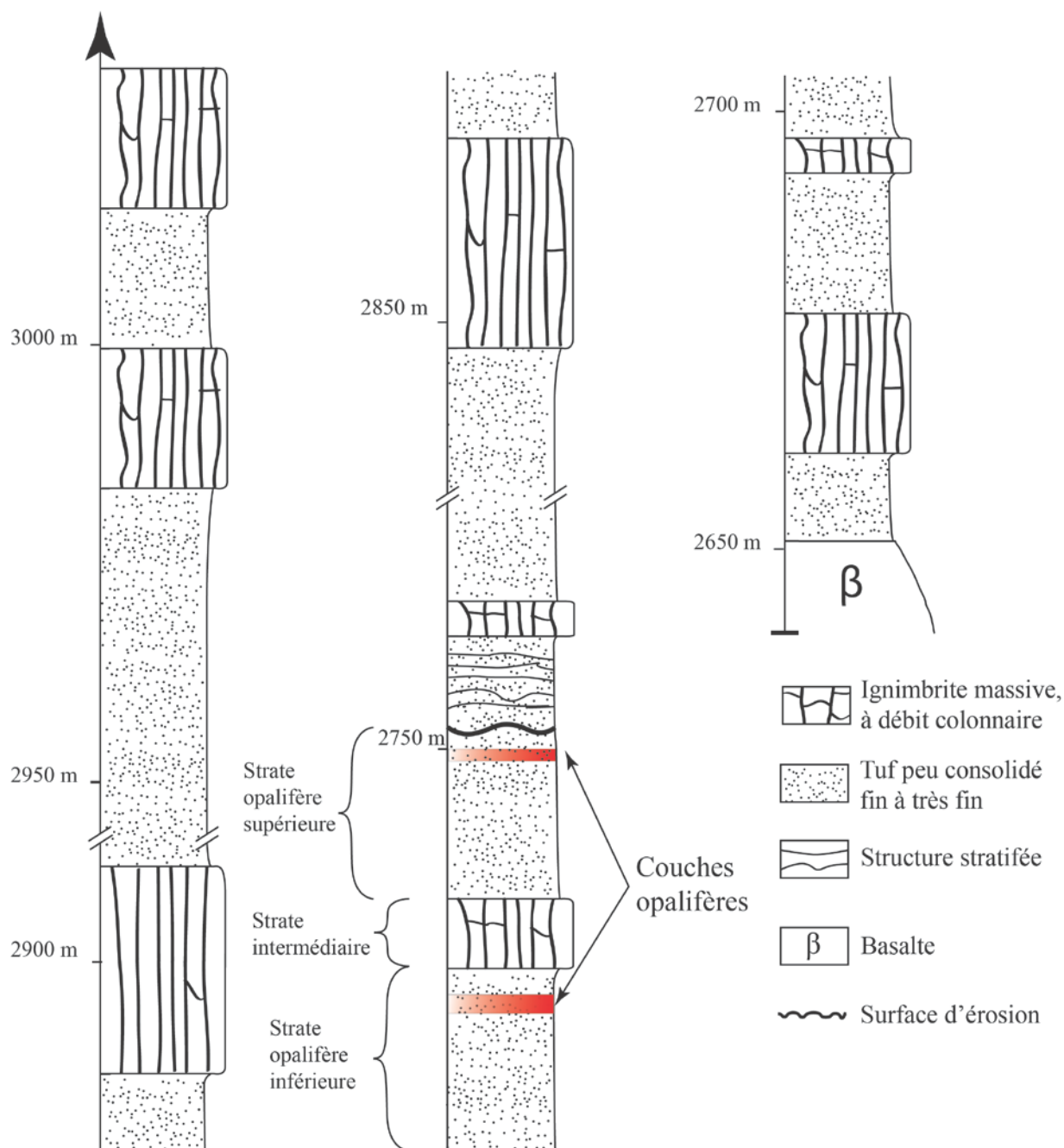
Log de la colonne acide à Alehuwat

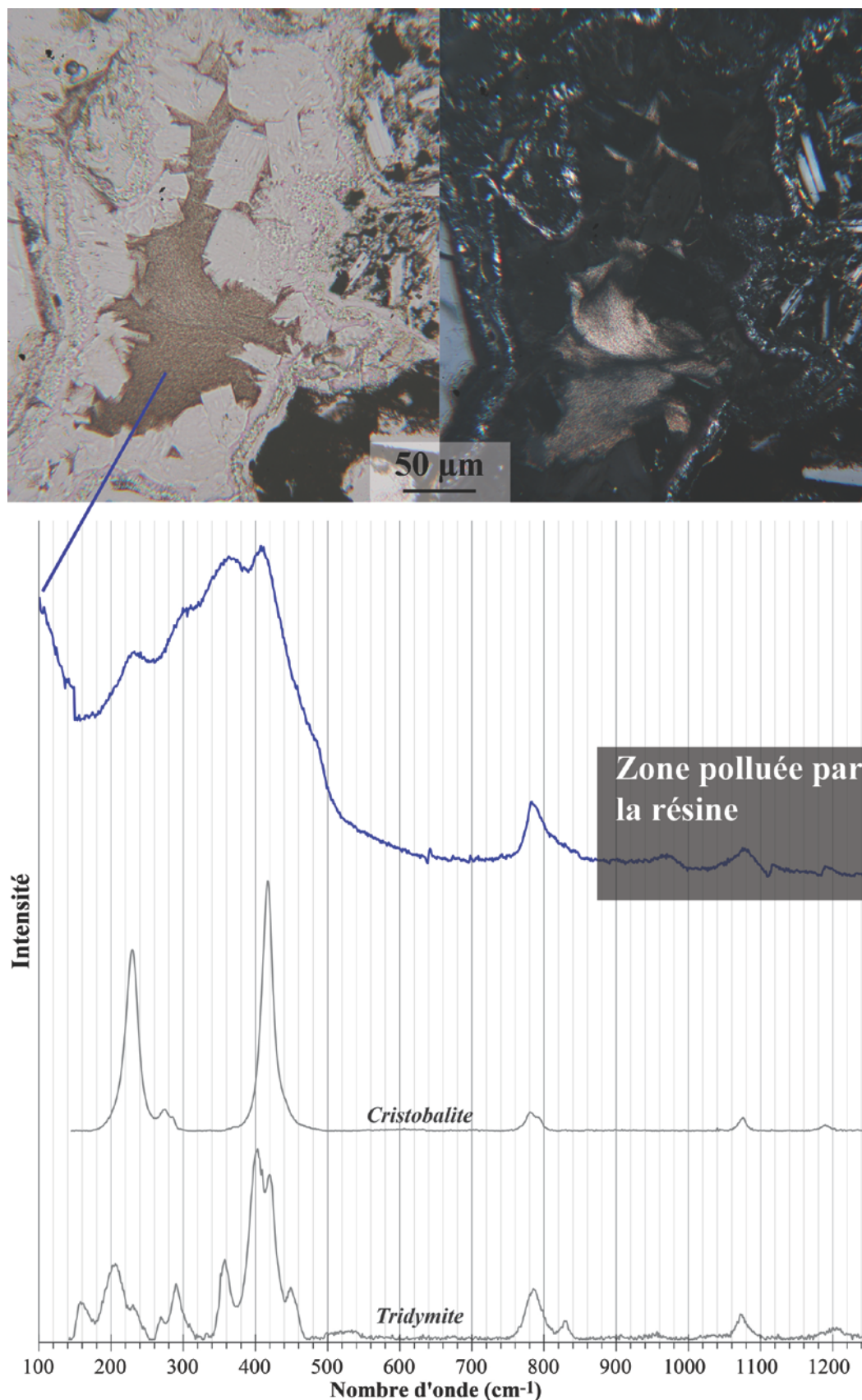
Figure III-38 : Colonne lithostratigraphique de la séquence acide à l'aplomb de la mine d'Alehuwat.

Le chemin accédant à la mine permet d'observer la strate intermédiaire, qui se compose d'une roche prismée fortement indurée. La partie supérieure de la strate opalifère inférieure en dessous de cette strate contient des indices d'opale, localement prospectés.

Dans la zone d'exploitation, seule la couche opalifère contenue dans la strate opalifère supérieure est exploitée. Les mines sont organisées en deux niveaux séparés de 3-4 mètres dans une roche homogène. La strate opalifère supérieure possède une texture granuleuse. Au-dessus de la strate opalifère supérieure, une couche de 15-20 mètre de tuf fin avec une stratification fine. La strate consolidée immédiatement au-dessus de cette strate est composée d'un tuf fin avec des blocs de taille variée et une grande quantité de bois fossile fragmenté. Cette roche semble provenir d'un dépôt de cendres violent cohérent avec une coulée pyroclastique. Elle est vraisemblablement la source de la grande quantité de fossiles silicifiés trouvés sur toute la zone.

Malgré le manque d'échantillonnage des strates et couches opalifères, il a été possible de récolter une roche entre la couche opalifère (dans la strate supérieure) et la strate intermédiaire qui se trouve quelques mètres en dessous. Cette roche, à texture grenue, est composée de cristaux automorphes de pyroxènes (identifiés comme aégyrine au Raman et à l'EDS) et de feldspaths alcalins (identifiés comme anorthose à l'EDS ;  $Ab_{70}$ ) de taille sub-millimétrique à pluri-millimétrique dans une matrice microcristalline à amorphe. Tous les phénocristaux (feldspath et pyroxènes) ont un liseré incolore (en LPNA et isotrope en LPA) en contact avec le cristal, et un second liseré microlitique au contact avec la matrice. Dans la matrice, il y a des feuillets jaune à brun en LPNA, et polarisant dans le 3<sup>ème</sup> ordre en LPA, identifiés comme smectites dans les analyses précédentes. Au MEB, des agrégats d'oxydes de fer de quelques centaines de micromètres comportent des baguettes micrométriques d'albite ( $Ab_{100}$  mesuré à l'EDS). Dans les zones intergranulaires, des formes de remplissage, composées d'un tapissage de cristaux et d'un remplissage brun, sont observées. Le signal Raman des cristaux composant le tapissage correspond au signal de zéolites du type heulandite. Le remplissage est de couleur brune (claire à foncée) en LPNA et possède un aspect granuleux et une extinction roulante suivant des formes de fibres mal définies (en filigrane ; voir Figure III-39). Le signal Raman montre un massif ayant un maximum apparent centré à  $410\text{ cm}^{-1}$  et une bande à  $782\text{ cm}^{-1}$  et  $1075\text{ cm}^{-1}$ . Le massif possède 4 épaulements principaux à 234, 304, 365 et  $480\text{ cm}^{-1}$ . Les épaulements du massif et les bandes à plus haute fréquence peuvent être attribuées à la tridymite ou à la cristobalite. Ce type de silice, communément appelé lussatite, est aujourd'hui classée parmi les opales CT.





vi ) *Timkete Bahir*

Pour accéder à la zone, il a fallu faire une dizaine de kilomètres sur la route de Tsehay Mewcha, avant d'entamer une descente de 2h à partir du point à 11°40'9,6''N ; 39°15'4''E. La mine de Timkete Bahir est située aux coordonnées 11°39'15.7''N ; 39°16'2.7''E à 2816 m d'altitude. L'exploitation s'étend sur 50 m latéralement, suivant la couche opalifère à plus haute altitude (Figure III-40). La seconde couche opalifère a été trouvée sur le terrain, elle n'était donc pas exploitée au moment de notre visite (Figure III-41).

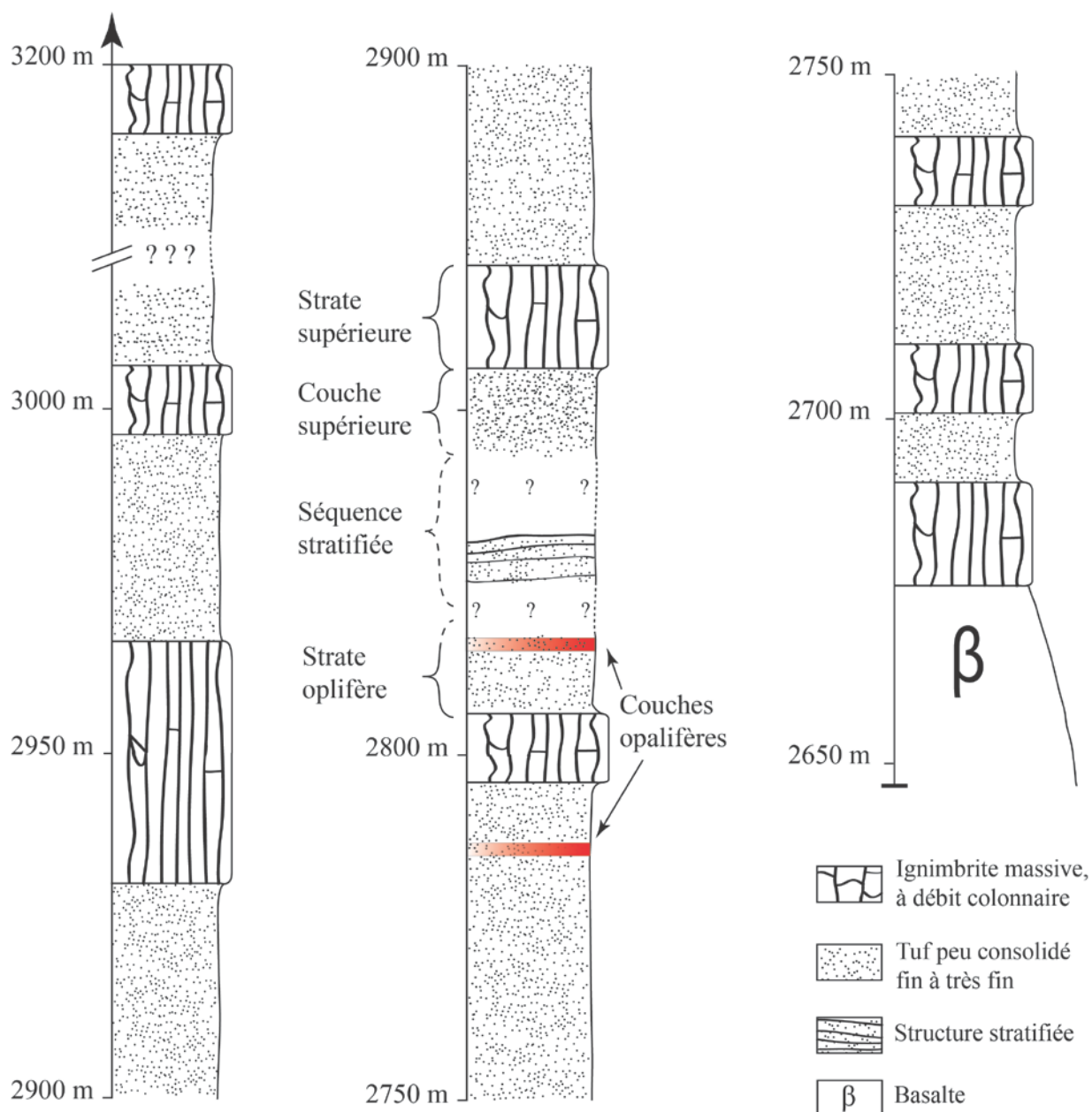
Log de la colonne acide à Timkete Bahir

Figure III-40 : Colonne lithostratigraphique de la séquence acide à l'aplomb de Timkete Bahir.

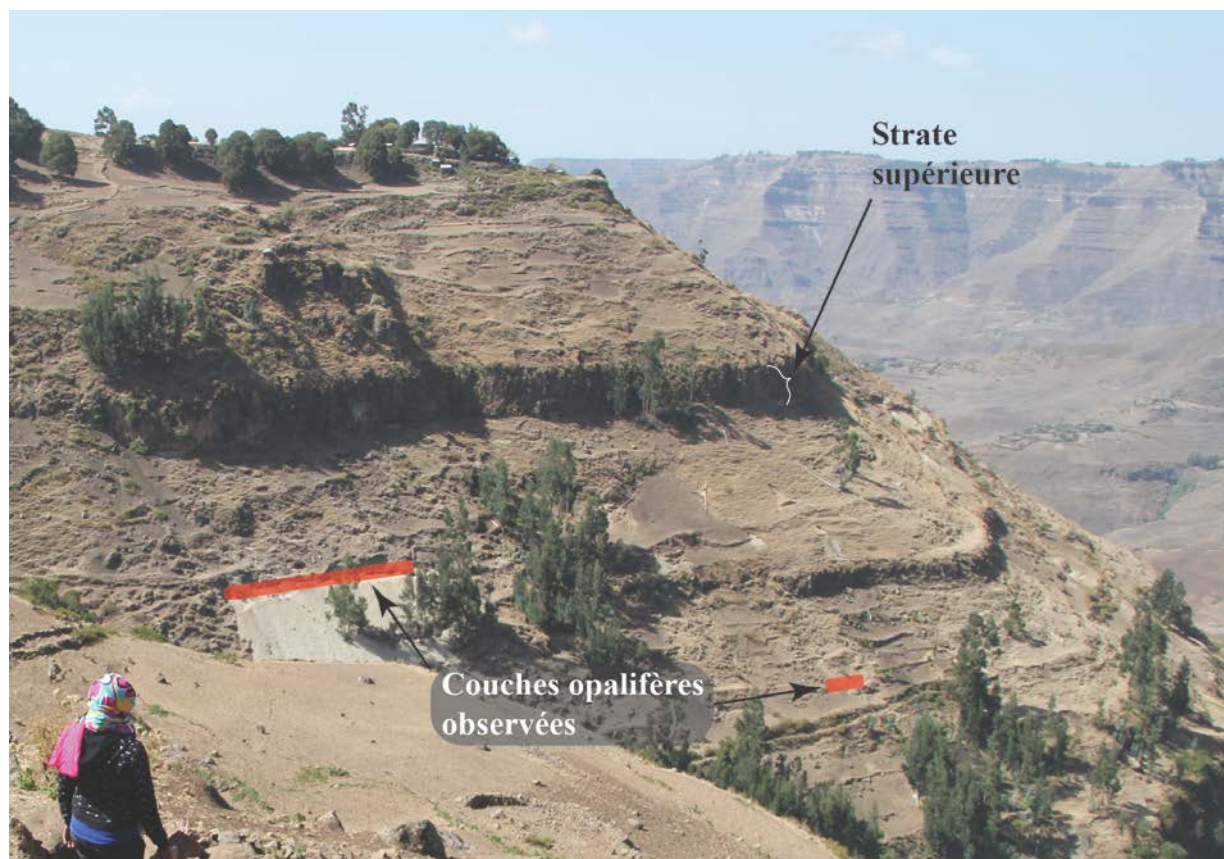


Figure III-41 : Photographie de la mine avec localisation des couches opalifères observée. (photo : F. Mazzero)

### 1. *Strate supérieure*

La strate supérieure est composée d'une ignimbrite massive à structure colonnaire et vacuolaire. Les vacuoles millimétriques à pluri-centimétriques sont toutes horizontales (Figure III-42). Cette orientation est reprise par les cristaux de la roche. À la base de cette strate, une couche d'environ 1 m possède une texture plus fine et moins indurée. Dans cette couche, des fossiles de végétaux en position de vie sont totalement silicifiés. Ces fossiles ont la forme de troncs qui ont été sectionnés par l'emplacement de la couche sus-jacente (Figure III-42). Au MOLP, l'ignimbrite massive possède une texture porphyrique dans une matrice vitroclastique (Figure III-42). Les phénocristaux, de taille sub-millimétrique, sont principalement des feldspaths alcalins sub-automorphes et des quartz xénomorphes. Les analyses EDS des feldspaths alcalins montrent que ce sont des sanidine ( $Ab_{40}$ ) ou des anorthoses ( $Ab_{68}$ ). Des microcristaux infra-millimétriques de clinopyroxènes sub-automorphe et xénomorphes et d'amphiboles automorphes sont également présents. Les clinopyroxènes analysés à l'EDS montrent une chimie d'aégirine. Il a été observé quelques rares microcristaux de plagioclases. Les échardes de verre constituant la matrice sont également orientées dans la même direction. Les fragments de ponce sont fortement altérés, et les vésicules de ces ponces sont parfois remplies de silice amorphe, avec un liseré fibreux.



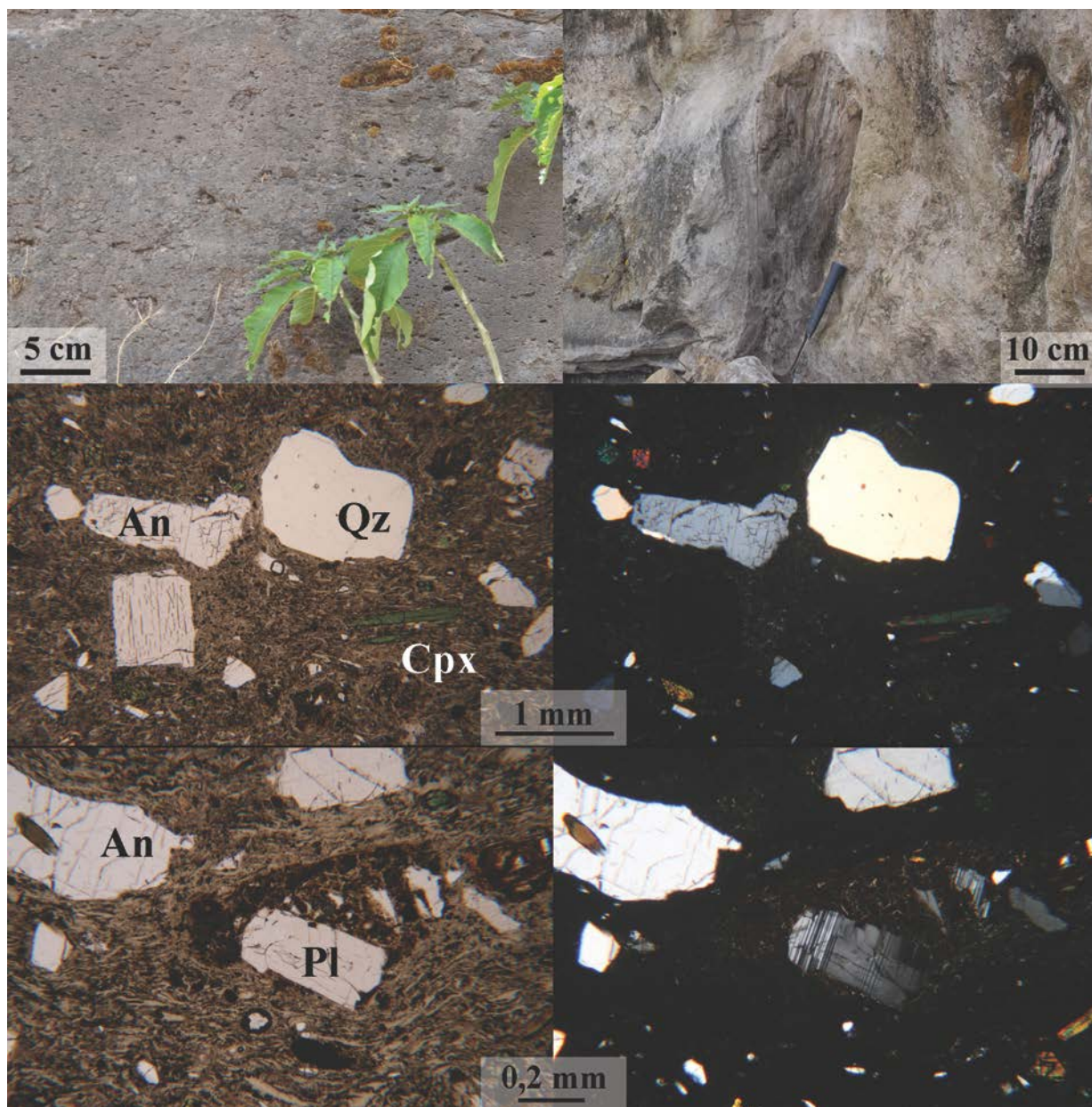


Figure III-42 : Observations de la strate supérieure. En haut, l'ignimbrite possède un aspect massif avec des vacuoles horizontales (à gauche) et la partie inférieure, de texture plus fine, possède des fossiles végétaux en position de vie (à droite, photo B. Rondeau). Au milieu, observations (à gauche, en LPNA ; à droite, en LPA) de la minéralogie typique de cette roche (An = Anorthose ; Cpx = clinopyroxène ; Qz = quartz). En bas, observations à plus gros grossissement (à gauche en LPNA et à droite en LPA) pour voir la structure fluidale orientée dans la matrice (Pl = plagioclase).

## 2. Couche supérieure et séquence stratifiée

Le contact avec la strate supérieure et la couche supérieure est défini par une couche de 1 à 10 centimètres finement stratifiée, constituée de grain extrêmement fin (argile granulométriquement parlant ; Figure III-43). La stratification de ce contact montre que le dépôt de la strate supérieure est en discordance sur la couche supérieure, après une période d'altération. La couche supérieure est un tuf fin mal consolidé de 10 m d'épaisseur. Entre la couche supérieure et la séquence stratifiée, la végétation n'a pas permis de bien déterminer la position du contact. La séquence stratifiée est composée d'une couche à poudingue de nature très hétérogène dans une matrice à grains très fins (semblable à un tuf

fin ; Figure III-43). Cette couche est finement stratifiée avec parfois des figures d'entrecroisement. Cette couche est visible jusqu'à 8 m au-dessus de la mine, puis les activités d'extraction empêchent l'observation.

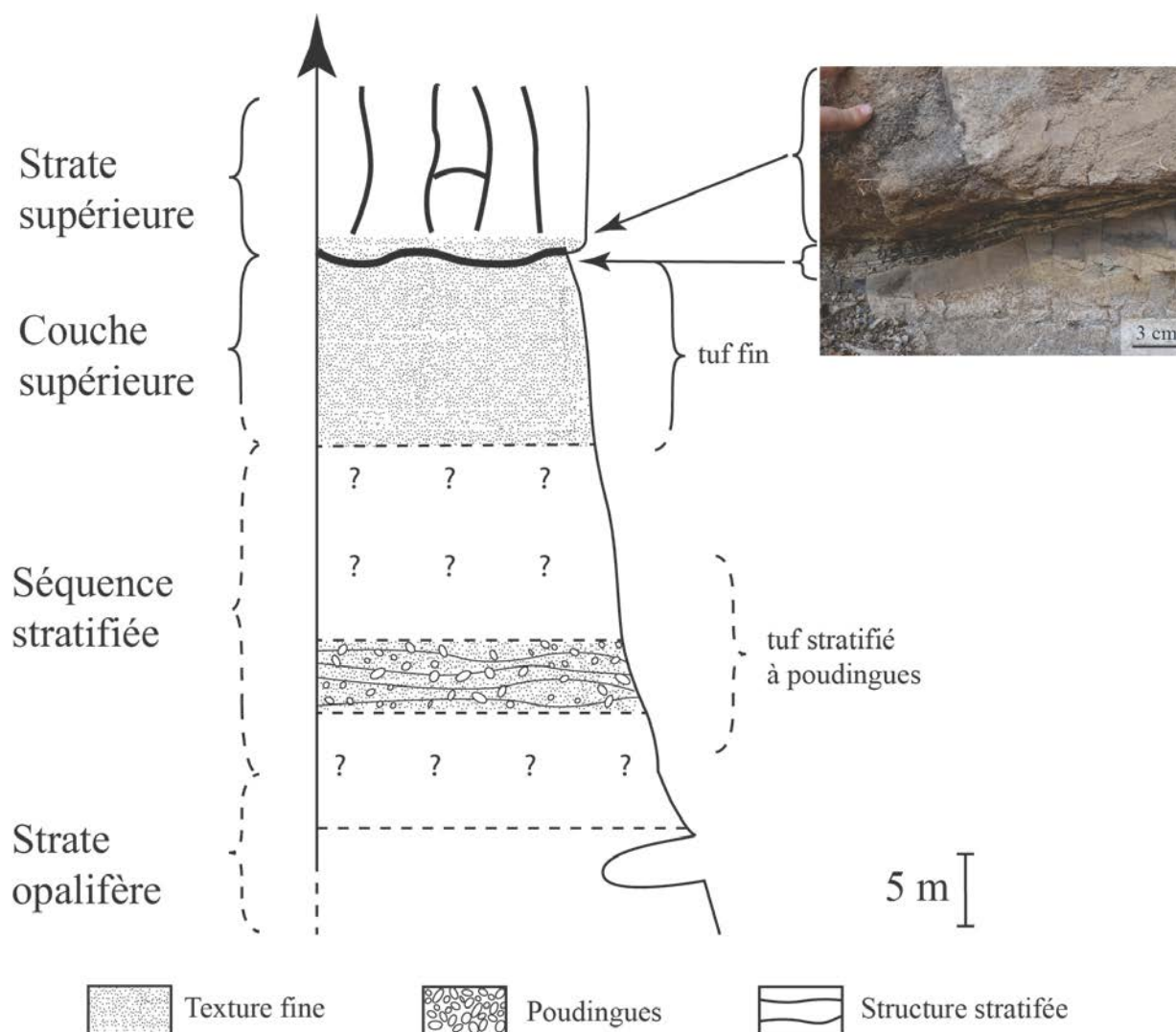


Figure III-43 : Log lithostratigraphique entre la mine et la strate supérieure. La photographie en haut à droite est un zoom du contact entre la strate supérieure et la couche supérieure.

### 3. Strate opalifère

La strate opalifère contient des éléments arrondis jaune à brun dans une matrice à microcristaux dans une pâte cryptocristalline. Ces microcristaux sont principalement composés de feldspath (alcalin et plagioclase) et quartz xénomorphes sub-millimétriques, avec accessoirement des amphiboles et des clinopyroxènes sub-automorphes infra-millimétriques. Les fragments de ponces sont très altérés (bruns avec rarement des restes de verre à structure fibreuse) mais il subsiste des échardes de verres. Cette roche contient des cavités millimétriques à centimétriques. Le pourtour des éléments arrondis et des cavités présente un tapissage micrométrique de minéraux bruns semblables aux argiles observées précédemment (polarisation dans la fin du 2<sup>ème</sup> ordre ; Figure III-44). Ces minéraux se retrouvent principalement dans la matrice ainsi que dans les fractures traversant les éléments. Les éléments arrondis jaunes à bruns sont composés de minéraux brun également, associés à des oxydes de fer.



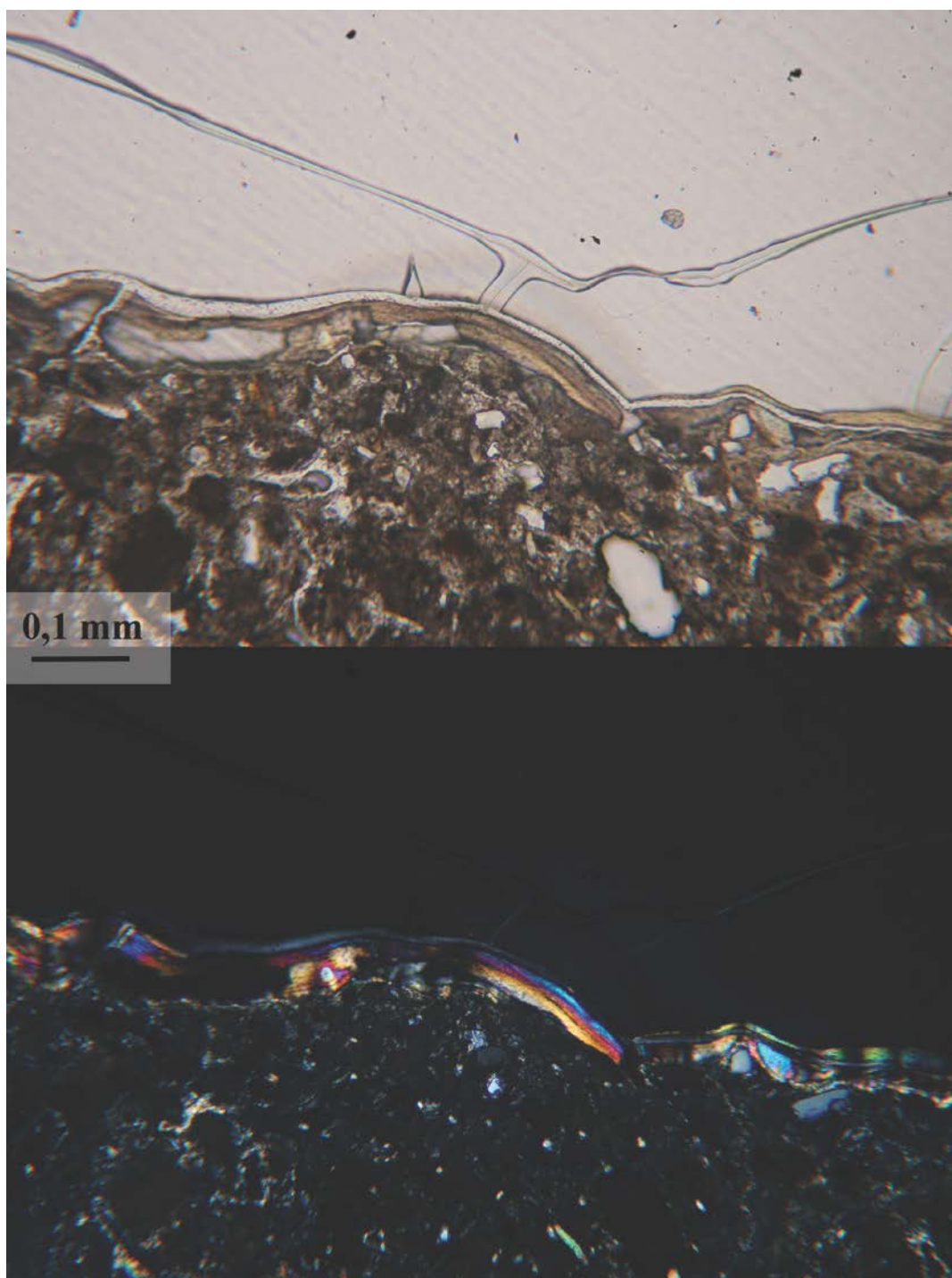


Figure III-44 : Observation sous MOLP des minéraux brun en LPNA (En haut) et polarisant dans la fin du 2<sup>ème</sup> ordre en LPA (en bas) qui tapissent les éléments et les cavités.

#### 4. Couches opalifères

Les opales se trouvent dans les cavités de la strate opalifère. Elles existent sous deux formes distinctes qui se côtoient dans certaines cavités. Certaines forment des granules de silice visibles au microscope et la seconde est une forme transparente et incolore. Ces cavités sont tapissées de minéraux en feuillets polarisant dans la fin du 2<sup>ème</sup> ordre (comme observé dans strate opalifère ; Figure III-45 gauche). Certaines cavités contiennent des arrangements de billes de silice micrométriques (Figure III-45 droite).

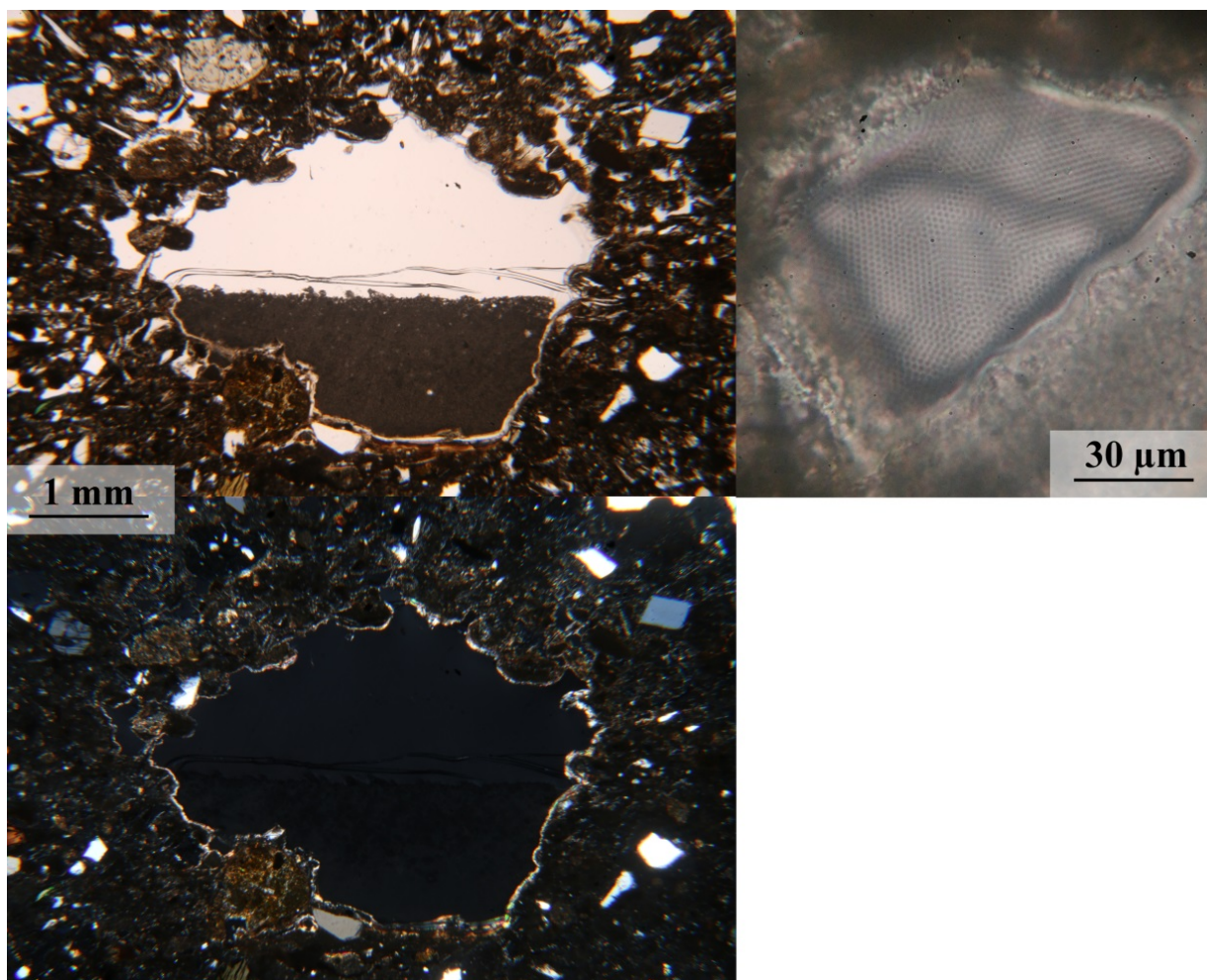


Figure III-45 : À gauche, observations au MOLP (LPNA en haut et LPA en bas) d'une cavité remplie d'opale de la couche opalifère de Timkete Bahir. Les deux formes d'opale se côtoie (granuleuse dans la partie inférieure et incolore dans la partie supérieure). À droite, arrangement de billes de silice micrométriques dans une cavité de la roche.

La seconde couche opalifère, trouvée sur le terrain, possède les mêmes caractéristiques macroscopiques que la couche. Elle présente une texture grumeleuse avec la présence des éléments arrondis jaune à brun (Figure III-46). Les opales, quant à elles, se trouvent dans des cavités.

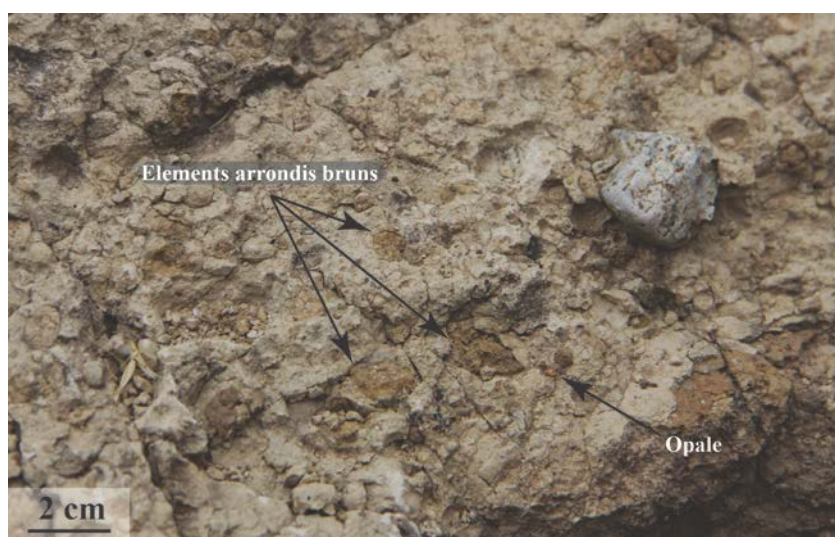


Figure III-46 : Couche opalifère trouvée sur le terrain avec des éléments arrondis bruns (photo : B. Rondeau)



### 5. Opales de Timkete Bahir

Les opales de Timkete Bahir ont une couleur allant du brun foncé à l'incolore et s'étend du transparent à l'opaque. Beaucoup sont translucides, avec des couleurs allant du vert au bleu, probablement en raison de la diffusion (exemple Figure III-47 en haut à gauche). Des opales bleues et des opales orange peuvent se côtoyer à quelques millimètres d'intervalle. D'autres sont contraluz. Quelques-unes présentent un litage en plans parallèles, parfois entre opale noble et commune. Certaines présentent une couche d'un millimètre d'opale blanche opaque commune. Cette couche est présente sur une face totalement plane de l'opale et, lorsque cette dernière se trouve encore dans la roche mère, cette couche est horizontale et délimite l'opale de la cavité qu'elle remplit partiellement (Figure III-47 en haut à droite). L'échantillon n° 173 (opale blanche translucide) montre des fossiles végétaux (Figure III-47 en bas à gauche). L'opale n° 180 présente des inclusions discoïdales blanches dont le centre est occupé par des cristaux infra-millimétriques (Figure III-47 en bas à droite).

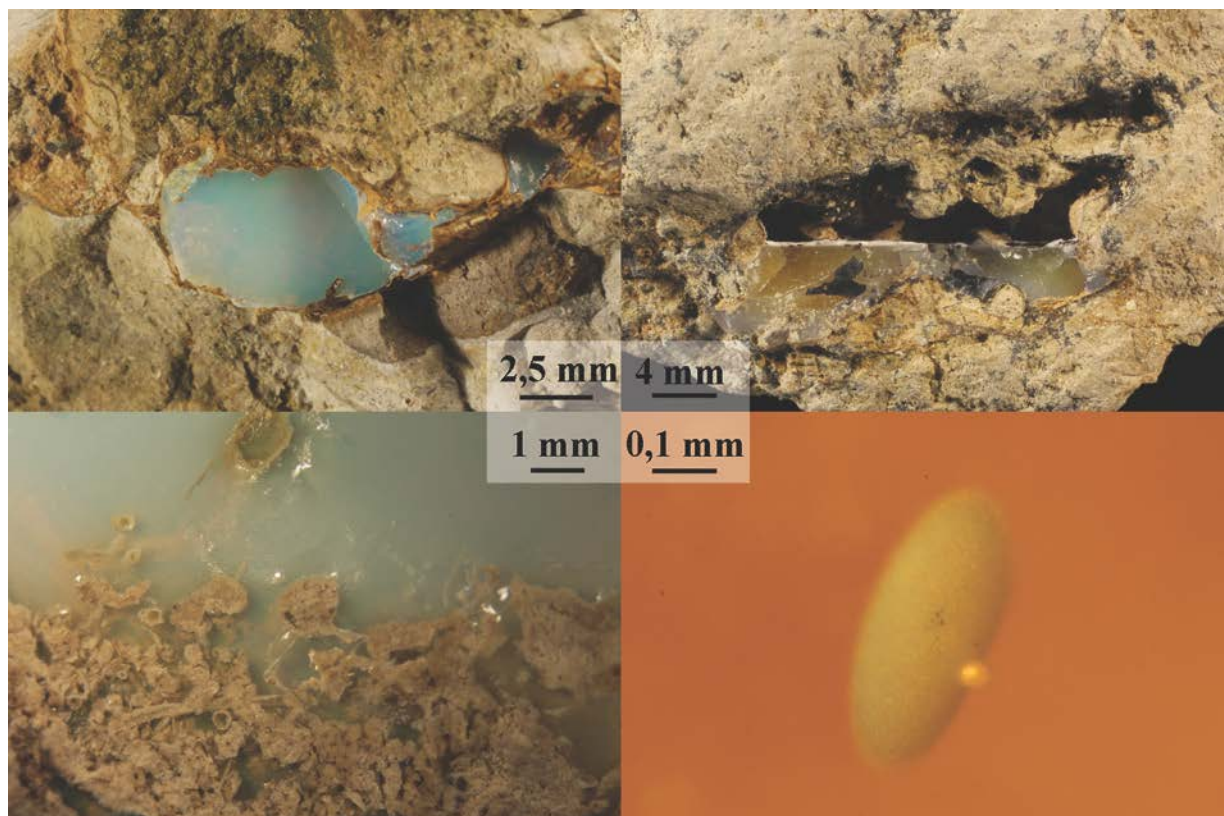


Figure III-47 : Opales observées à Timkete Bahir. En haut à gauche, opale translucide présentant une couleur bleutée de diffusion (échantillon n°172). En haut à droite, des opales présentent une couche blanche commune (échantillon n° 181). En bas à gauche, fossile végétaux trouvées en bordure de l'opale n° 173. En bas à droite, des inclusions discoïdales, dont le centre peut être occupé d'un agrégat de cristaux noirs, ont été trouvées dans l'opale n°180.

## vii ) Zone de Nech Gedel

Après un kilomètre de marche vers l'est à partir de Wegel Tena, la descente de 2h30 débute au point à  $11^{\circ}34'23,3''\text{N}$  ;  $39^{\circ}11'45,6''\text{E}$ . Nech Gedel\* est le nom donné à toute la zone exploitée, qui regroupe plusieurs petites exploitations (dont Chirike qui sera détaillée ensuite). La particularité de cette zone est la configuration des différentes mines qui la composent. Les différents sites, qui s'avèrent être pour la plupart des anciennes mines abandonnées par manque de productivité, se présentent comme des lentilles horizontales de plusieurs dizaines à quelques centaines de mètres. Les divers sites se situent sur différents niveaux verticaux (Figure III-48).

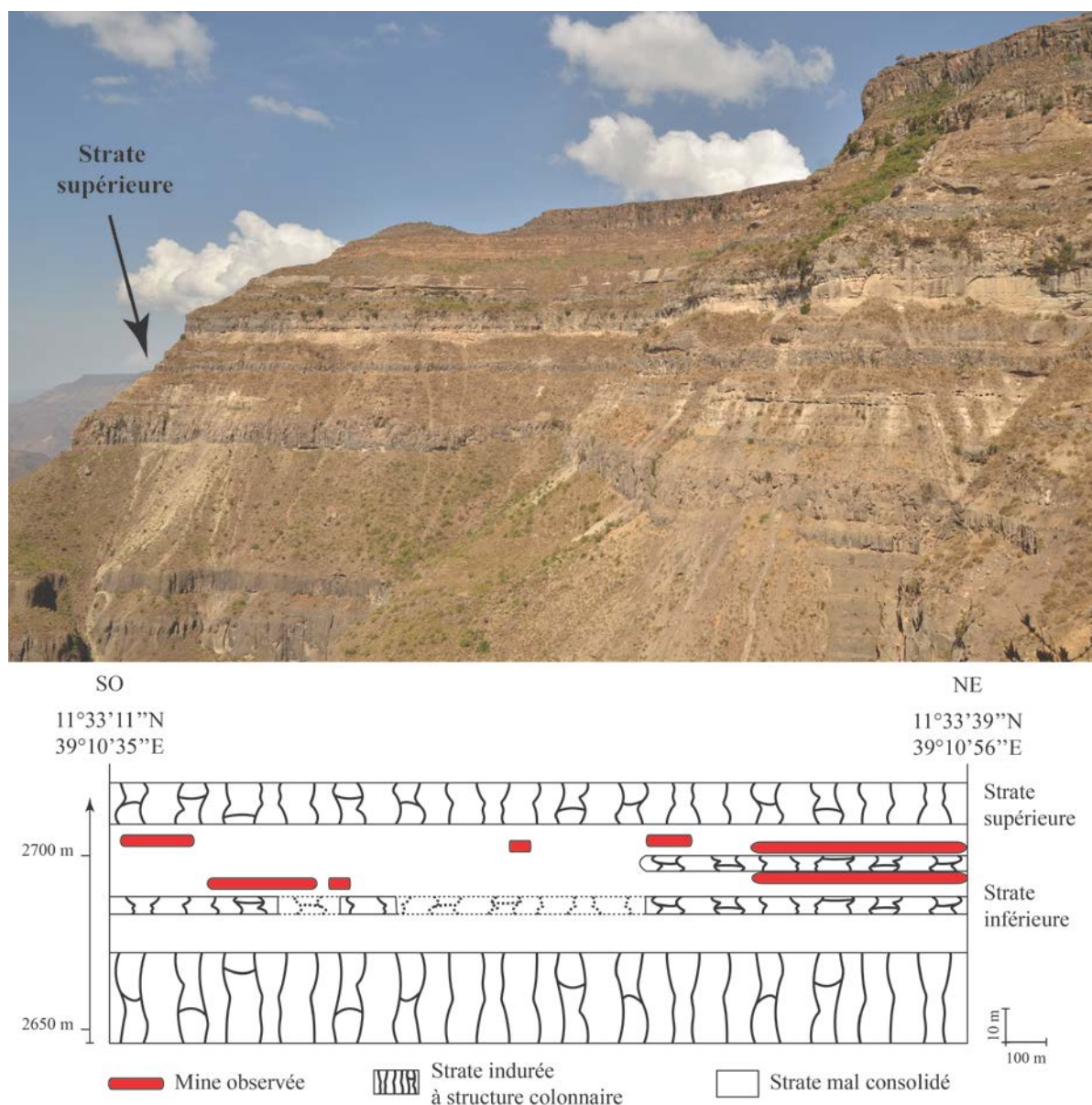


Figure III-48 : Configuration des sites d'extraction dans la zone ouest de Nech Gedel. En haut, photographie de la zone sud-ouest avec les mines. En bas, coupe schématique de la zone avec les mines (l'échelle verticale a été dilatée par soucis de lecture).

\* Anecdote : Nech Gedel signifie « falaise blanche » en amharique. Un gisement d'opale d'Australie porte également le nom de White Cliffs.

# 1. Mine de Chirike

Chirike est une mine située aux coordonnées 11°33'32.9''N ; 39°11'13.9''E à 2702 m d'altitude. L'accès se fait après 1h30 de marche depuis le sommet du plateau aux coordonnées 11°33'54,5''N ; 39°11'17,8'' E (Figure III-49).

## Log de la colonne acide à Chirike

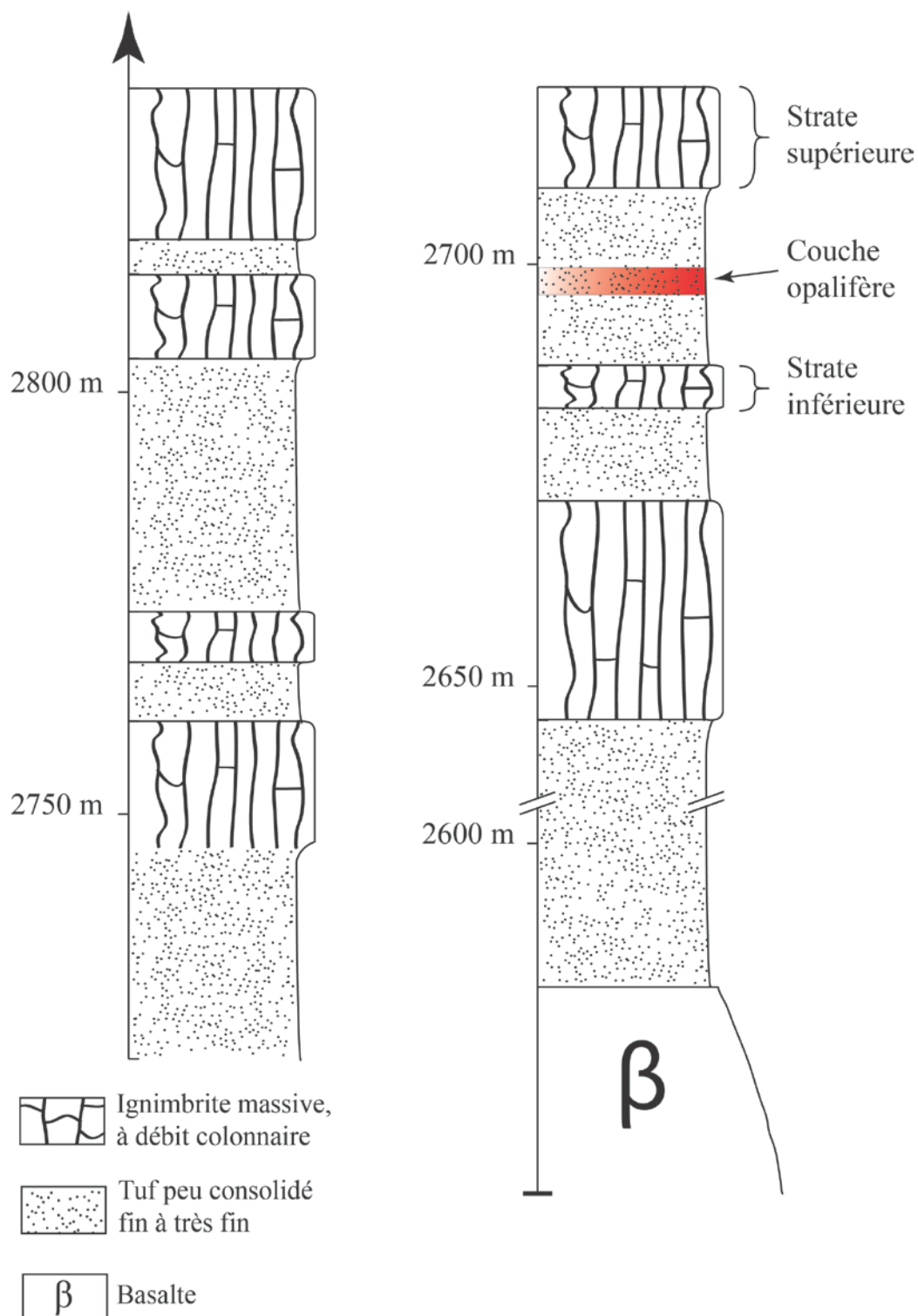


Figure III-49 : Colonne lithostratigraphique de la séquence acide à l'aplomb de la mine de Chirike. Les noms des strates correspondent à ceux utilisé pour la coupe de la zone.



Etant donné qu'aucun mineur n'était présent lors de notre visite, nous n'avons pas pu récolter des échantillons d'opale sur cette zone. Seuls quelques échantillons de roche avec des opales ont pu être récupérés.

a. Strate supérieure

La strate supérieure est une ignimbrite consolidée avec des vacuoles centimétriques. Elle possède une texture porphyrique avec une matrice vitroclastique à une texture fluidale orientée (Figure III-50). Les cristaux de feldspath alcalins à cryptoperthites automorphe à xénomorphe de taille sub-millimétrique à millimétrique constituent les phénocristaux. Les cristaux de clinopyroxène (infra-millimétrique à sub-millimétrique sub-automorphe) et d'amphibole verte (infra-millimétrique sub-automorphe) constituent les minéraux accessoires. Quelques fragments de ponce très fibreux sont également présents. Les fragments de verre ont une structure perlitique (Figure III-50).

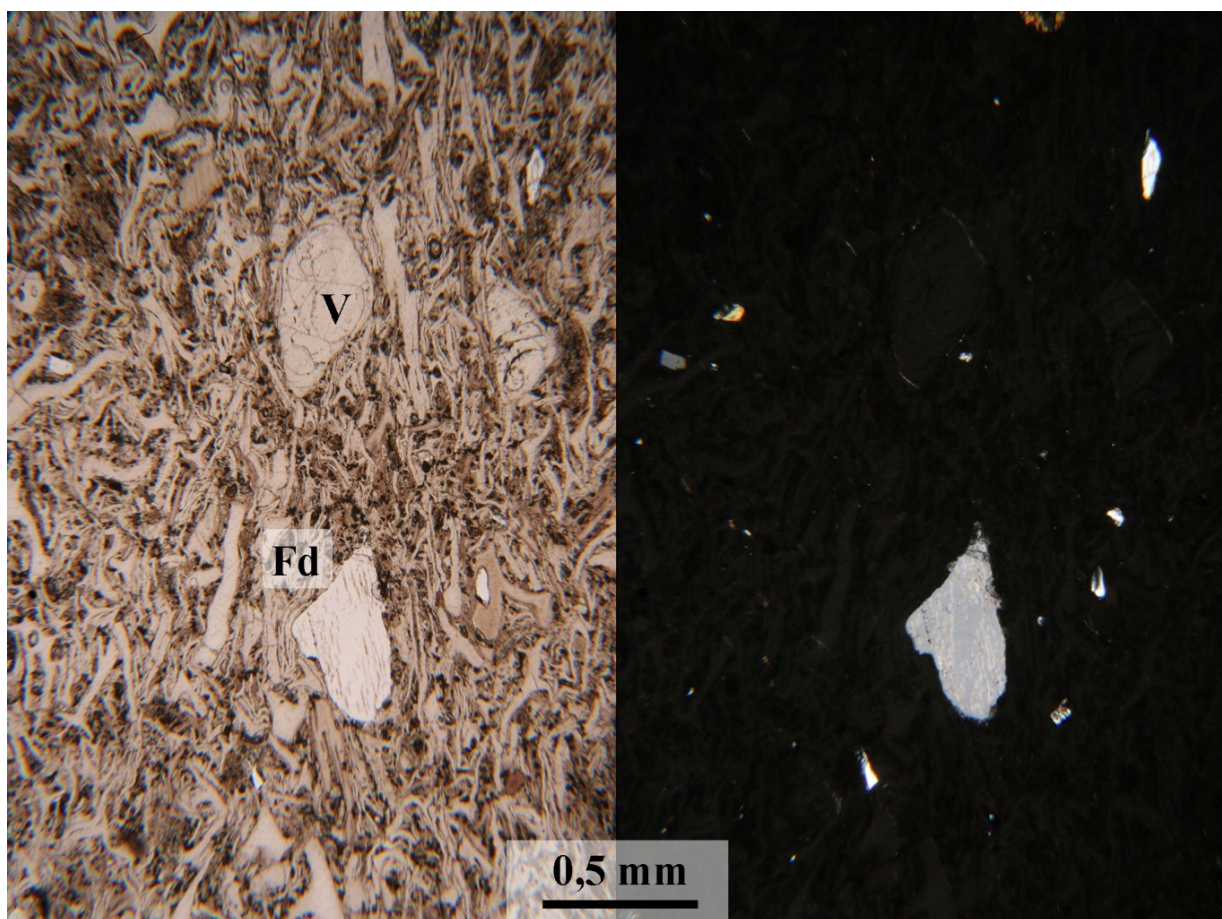


Figure III-50 : Observations au MOLP (LPNA à gauche, LPA à droite) de la strate supérieure. Les cristaux de feldspath (noté Fd) sont les principaux phénocristaux dans une matrice vitroclastique orientée. Les fragments de verre (noté V) possèdent une structure perlitique.

### b. Strate opalifère

La strate opalifère est un tuf fin mal consolidé. Sur la partie supérieure, à quelques décimètres en dessous du contact avec la strate supérieure, la strate possède des nodules bruns pluri-millimétriques (Figure III-51). Cette strate présente des cavités pluri-millimétriques tapissées de cristaux pseudo-cubiques incolores à orange de chabazite (identifiés au Raman ; Figure III-51). Ce tapissage est incolore au contact avec la roche et orange vers le centre de la cavité.



Figure III-51 : Observations des caractéristiques de la strate opalifère. À gauche, nodules bruns observés dans la partie supérieure de la strate opalifère. À droite, tapissage de zéolites (chabazite) sur les parois des cavités de la roche. On observe également une zonation en couleur (incolore près de la roche et orange vers le centre).

### c. Couche opalifère

Les opales de Chirike se trouvent dans les cavités de la roche, ainsi qu'en tapissage de fracture. Ces dernières montrent parfois des encroûtements de minéraux rose (le Raman n'a pas été concluant pour identifier cette phase ; Figure III-52). La texture microcristalline (composée de cristaux infra-millimétriques) de ces encroûtements suggère que ces minéraux soient de la chabazite rose. Ils sont parfois associés à de l'opale (présentant souvent des jeux de couleurs ; Figure III-52). Cependant, l'opale retapisse les encroûtements roses, suggérant qu'elle est postérieure à la mise en place des minéraux roses.

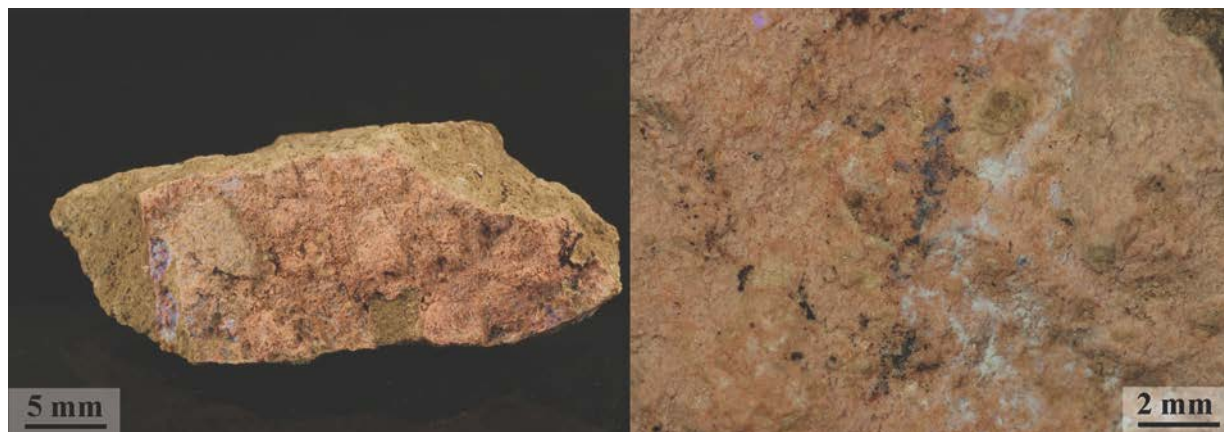


Figure III-52 : Encroûtements roses trouvés dans les fractures de la couche opalifère. À gauche, macrophotographie d'une fracture avec l'encroûtement. À droite, microphotographie au stéréomicroscope de l'encroûtement rose avec un tapissage superficiel d'opale.



### d. Strate inférieure

La strate inférieure est une roche verdâtre vitreuse. Sous MOLP, elle possède une texture porphyrique à matrice aphanitique. Les cristaux de feldspath alcalins sub-automorphes de taille sub-millimétrique à millimétrique constituent les phénocristaux. Les cristaux sub-millimétriques sub-automorphes de clinopyroxène et d'amphibole brune sont les minéraux accessoires. Cette roche ne paraît pas avoir connu d'altération.

### e. Opales de Chirike

Les rares opales récoltées sont blanches opaques à translucides. L'opale n°202 présente de forts jeux de couleur en forme d'épine (Figure III-53).

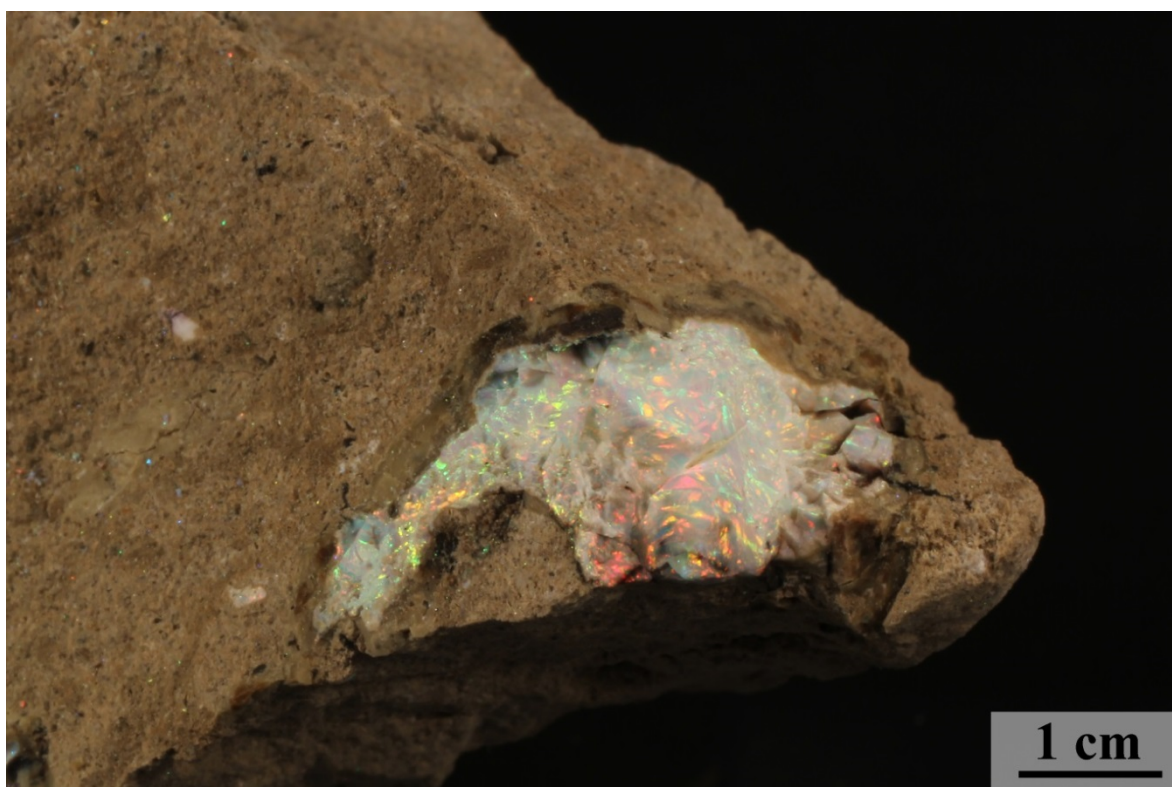


Figure III-53 : Echantillon n°202 présentant une opale noble avec des jeux de couleur en forme d'épine dans la roche.

## c) Observations globales

Dans cette partie, les principales observations sur les mines visitées sont résumées (Tableau 2) et mis en relation entre elles. Le but ici est de dégager les tendances générales qui sont communes à l'ensemble, ou une partie, des mines pour ensuite reconstruire une histoire géologique.

i) *Pétrologie des strates opalifères*

Toutes les mines visitées possèdent une ou plusieurs strates opalifères avec une pétrologie équivalente. La roche est un tuf fin. Aucun site d'extraction ne présente des opales dans des ignimbrites fortement consolidées. Il faut toutefois noter que les mines visitées sont exploitées. Ceci implique qu'il est possible que des opales soient présentes dans les strates consolidées, mais que les mineurs ont abandonné leur exploitation à cause de la difficulté à extraire. De plus, les hypothétiques opales des roches consolidées sont plus difficilement extraites de la roche par l'érosion, il est donc moins facile d'identifier ces gisements. Toutefois, aucun mineur ne nous a rapporté la présence de gisement d'opale associé à des strates consolidées.

Toutes les strates opalifères possèdent une texture porphyrique au MOLP, avec des phénocristaux de feldspaths alcalins (sanidines ou anorthoses ( $Ab_{40-85}$ ), localement cryptoperthitique) et de quartz ainsi que des microcristaux d'amphiboles (identifiées comme de la série de l'actinolite) et/ou de clinopyroxènes (généralement des aëgrines). Dans les cavités de la roche, il est fréquent d'observer un tapissage jaune à orange de zéolites (chabazite). Des fragments de ponce sont également présents. Dans toutes les mines, le tuf opalifère est de texture et de minéralogie équivalente. Sachant que toute la séquence acide possède des caractéristiques chimiques et minéralogiques semblables (Ayalew et al., 2002; Ayalew et Yirgu, 2003), il n'est pas possible de conclure que tous les gisements soient contenus au sein de la même strate. Cependant, les altitudes des gisements, compte tenu des incertitudes sur les mesures et des ondulations régionales de la stratigraphie, semblent être équivalentes d'une mine à une autre (entre 2702 et 2816 m).

Les tufs composant les strates opalifères montrent des degrés d'altération variable. Parfois, les écharde de verre et les fragments de ponce ne sont que superficiellement altérés (lisérés d'altération) et subsistent en concomitance avec les opales. Dans d'autres cas, la matrice est totalement altérée avec aucune écharde de verre visible et les fragments de ponces se confondent souvent avec la matrice. Les plus fortes concentrations d'opale se trouvent dans un tuf altéré qui ne possède que quelques cristaux de quartz ou feldspath dans une matrice cryptocristalline.

ii) *Pétrologie spécifique aux couches opalifères*

Les opales, quel que soit la mine, sont principalement présentes dans la porosité de la roche. La couche opalifère montre un degré d'altération variable selon les gisements. Dans un même gisement, plusieurs couches sont présentes avec des degrés d'altération variables.

1. *Structure et microstructure*

Dans les mines de Koke Wena et Gelbate, les opales font office de ciment d'une couche à texture granuleuse. Dans ces couches, il ne subsiste aucune écharde de verre. Seuls quelques cristaux de quartz ou de feldspath sont visibles. Les agrégats qui donnent la structure granuleuse, sont généralement de taille sub-millimétrique à millimétrique. L'origine de cette microstructure n'est pas bien comprise mais elle est spécifique à la couche superficielle de sol développé sur des cendres volcaniques (Retallack, 1988; Stoops, 2007; Sedov et al., 2010). Dans ces sols, les agrégats peuvent grossir par coalescence d'agrégats pour en former des plus gros. Cela peut former une distribution bimodale de texture avec des

agrégats plus petits entre des agrégats plus gros (comme observé à Gelbate), comme décrit à la surface des sols (Sedov et al., 2010).

Mine		Koke Wena	Gelbate	Dima	Minch	Alehuwat	Chirike (Nech Gedel)
Géographie	Coordonnées	11°35'45.2"N 39°14'12.7"E	11°34'9.6"N 39°13'13.4"E	11°32'7.0"N 39°12'16.5"E	11°33'44.4"N 39°13'47.9"E	11°37'0.4"N 39°13'10.8"E	11°33'32.9"N 39°11'13.9"E
	Altitude (m)	2771	2710	2680	2730	2747	2702
Strate opalifère		Tuf fin à texture porphyrique avec matrice brune argileuse.	Tuf fin à texture porphyrique avec matrice brune argileuse. Présence de fossiles végétaux.	Pélite volcanique épiciastique avec nodules ferrugineux. Présence de chabazite	Tuf fin à texture porphyrique à matrice vitroclastique. Présence de traces fossiles végétaux et cavités tapissées de chabazite.		Tuf fin mal consolidée. Présence de nodules bruns. Cavités tapissées de chabazite
Couche opalifère		Texture granuleuse avec smectites entre les éléments.	Tuf altéré à texture granuleuse, avec éléments entourés d'argile. Présence d'argiles illuviales. Cavités tapissées de chabazite. Présence d'un liseré fibreux à l'interface opale-roche.	Pélite volcanique épiciastique avec smectites illuviales et chabazite. Présence de fossile végétaux dans les opales.	Phase argileuse recouvrant les pores de la roche. Liseré entre roche et opale.		Encroûtement microcristallin rose.
Contexte		Deux couches opalifères.	Présence d'une séquence de roches stratifiée.	Deux strates opalifères séparée par une strate consolidée massive	Présence d'une séquence stratifiée et de roche sédimentaire à l'aplomb de la mine séparée par une surface d'érosion	Présence de deux couches opalifère.	Zone avec plusieurs mines à plusieurs niveau parfois séparées par des couches massive.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des principales caractéristiques des mines visitées

Dans le gisement de Koke Wena, la texture granuleuse est associée à une structure bréchique à plus grande échelle. La structure en bloc angulaire se développe dans les couches plus profondes du sol, souvent dans une zone avec un drainage moins efficace (Nieuwenhuyse et al., 1993; Sedov et al., 2010).

Dans les mines de Dima et Chirike, des nodules ferrugineux sont associés à la couche opalifère. Ils sont rencontrés dans les sols dans des conditions humides (Retallack, 1988; Solleiro-Rebolledo et al., 2003; Fedoroff et al., 2010). Ils se forment soit *in-situ* (par la percolation de l'eau dans le sol et l'accumulation de minéraux riches en fer), soit par remaniement de sol riche en fer. Dans le cas de nodules *in-situ*, ils sont principalement de taille et de morphologie équivalente (comme observé à Nech Gedel). La formation par un remaniement est caractérisée par des tailles différentes, ainsi que des stades d'oxydation différents (comme observé à Dima). Dans les deux cas, ces nodules ferrugineux sont des figures associées à la formation d'un sol.

Une origine volcanique pour ce type de formation nodulaire est possible. Des lapillis, parfois avec des structures concentriques, peuvent se former dans le nuage éruptif (Schumacher et Schmincke, 1991, 1995). Cependant, dans ce cas, les lapillis sont de même nature que la matrice dans laquelle ils sont contenus. Il est donc difficile d'expliquer pourquoi les nodules sont privilégiement oxydés par rapport à la matrice.

Dans la zone près d'Alehuwat et la dernière couche de la séquence stratifiée de Minch, on observe une roche grenue riche en opale. Les cristaux dans ces roches sont sub-automorphes à automorphes avec un ciment de zéolites et de silice. Dans la littérature consultée, aucune roche de ce type dans des séquences pyroclastiques n'a été identifiée. Ce type de roche pourrait résulter de l'altération de roche pyroclastique grâce à une eau ruisselante. Les particules fines issues de l'altération de la matrice se trouvent emportées dans le ruissellement. Le dépôt de la couche supérieure arrête le ruissellement et la stagnation d'eau riche en silice dans la roche précipite le ciment d'opale.

## 2. Argiles

Les couches opalifères observées au MOLP montrent des minéraux en feuillets bruns en LPNA et polarisant dans la fin du 2<sup>ème</sup> ordre et le début du 3<sup>ème</sup> ordre en LPA. La polarisation dans les ordres supérieurs au 1<sup>er</sup> ordre est caractéristique des phyllosilicates 2:1, c'est-à-dire des phyllosilicates où chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique prise en sandwich entre 2 couches tétraédriques. Les phases argileuses correspondantes avec cette propriété paraissent grises en LPNA. La couleur jaune à brune est due à l'incorporation d'oxyde de fer dans ces argiles (Kühn et al., 2010). La présence de ces oxydes de fer biaise de façon conséquente les analyses chimiques (à l'EDS). Ces dernières suggèrent que ces argiles sont principalement des smectites alumineuses. Des analyses préliminaires par diffraction des rayons X, faites par A. Gaudin (que je remercie au passage), montrent des pics spécifiques à la montmorillonite. Les argiles identifiées dans les roches opalifères se présentent sous deux principales formes : les argiles illuviales et les argiles authigènes.

### f. Argiles illuviales

Le processus d'illuviation est associé à l'extraction d'argiles d'horizon sus-jacent, le transport via la percolation d'eau dans un sol, et le dépôt (via une variation physico-chimique) de ces particules dans les horizons sous-jacents (Brewer et Sleeman, 1970; Kühn et al., 2010). Le transport peut avoir lieu sur plusieurs décimètres, voir quelques mètres (Kühn et al., 2010). Les argiles illuviales se composent de feuillets parallèles entre eux qui se déposent parallèlement à la surface. Elles se reconnaissent aussi par le contraste franc de texture avec la roche encaissante, la présence de microlamination et leur localisation à l'interface entre les différents éléments (Kühn et al., 2010).

Dans les roches de Gelbate, ces argiles présentent ces caractéristiques. Elles sont également limpides (n'ont pas un aspect poussiéreux) et possèdent une extinction franche. Elles recouvrent de façon uniforme les éléments de la roche. Ce type de pellicule d'argile est associé à la phase finale d'illuviation (Kühn et al., 2010).

Dans les roches de Timkete Bahir et Koke Wena, les argiles sont principalement restreintes à des zones spécifiques de chenaux (Figure III-54). Elles possèdent un aspect plus poussiéreux. Ces caractéristiques montrent que le dépôt de ces argiles se fait plus proche de leur extraction (Kühn et al., 2010).

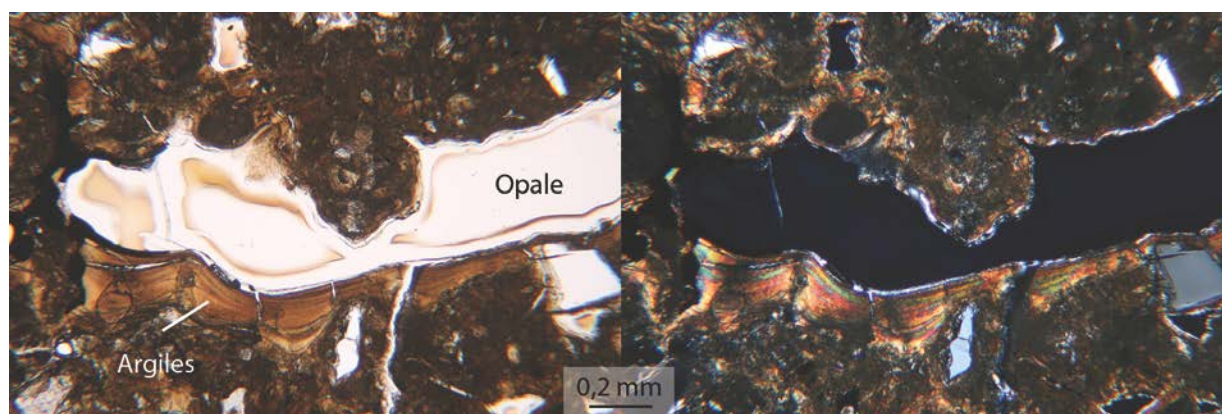


Figure III-54 : Argiles illuviales associées à l'opale dans une roche de Koke Wena observée au MOLA (en LPNA à gauche, LPA à droite).

#### g. Argiles authigènes

Les argiles authigènes possèdent une structure différente des argiles illuviales. Dans ce cas, où les argiles croissent directement au contact de la roche, les feuillets d'argile s'orientent perpendiculairement à la surface. Elles ont été observées au MEB sur toutes les porosités de la couche opalifère de Minch (Figure III-36).

### 3. *Liseré de l'opale*

Les opales des couches opalifères présentent généralement un liseré à structure fibreuse. Ce liseré est parfois continu, mais il n'est pas toujours présent sur la périphérie de l'opale. Ce liseré possède toujours une chimie avec 61 et 77 % poids de silice, entre 10,7 et 12,55 % poids d'alumine associé à d'autres impuretés (potassium ;  $K_2O$  entre 1,11 et 1,57 % poids et calcium ;  $CaO$  entre 3,09 et 4,51 % poids). D'autres impuretés sont trouvées dans ce liseré comme du fer ou du magnésium. Le rapport  $SiO_2:Al_2O_3$  est entre 5,66 et 6,13, ce qui ne correspond pas aux produits d'altération typiques de cendres volcaniques rhyolitiques (allophane avec un rapport  $SiO_2:Al_2O_3$  définit entre 0,4 et 2, et l'halluysite avec un rapport proche de 1 ; Henmi and Wada 1976; Wada 1987; Joussein et al. 2005; Parfitt 2009). Ce liseré est composé soit de fibres perpendiculaires à la surface soit en structure fibro-radiée. Au vu de l'échelle de ces fibres, la spectroscopie Raman n'a pas permis de préciser sa nature.

Ce liseré pourrait provenir d'une réaction post-précipitation. En effet, les interfaces sont les chemins privilégiés pour le passage des fluides, donc il est possible que des fluides acides provoquent une réaction de dissolution-précipitation. Des travaux sur la réaction des opales à l'acide oxalique (un acide présent dans les sols) ont montré une augmentation importante de la porosité, ainsi qu'une décoloration par la complexation du fer. Une attaque via des fluides riches en acide peut dissoudre l'opale et également provoquer un liseré de décoloration comme observer dans les opales de la couche opalifère de Koke Wena. Il est donc possible que le liseré soit une réaction à un lessivage tardif provoquant une



augmentation de la porosité (impliquant une hydratation plus importante) et, au plus près de l'interface avec la roche, un processus de dissolution-précipitation engendrant le liseré fibreux.

*iii ) Paléontologie**1. Processus de silicification*

De multiples types de fossiles végétaux silicifiés sont trouvés dans les opales et les couches de tuf. Le processus de silicification est souvent observé dans les tufs riches en silice (Murata, 1940; Meyer et Weber, 1995; Witke et al., 2004). La source de silice pour la pétrification du bois vient principalement de la dégradation de verre volcanique (Murata, 1940; Ballhaus et al., 2012). Les processus de silicification de plantes ont été étudiés via des bois fossiles de différents gisements connus (Sigleo, 1979; Stein, 1982; Scurfield et Segnit, 1984; Meyer et Weber, 1995; Witke et al., 2004; Saminpanya et Sutherland, 2013), ainsi qu'expérimentalement (Leo et Barghoorn, 1976; Götze et al., 2008; Ballhaus et al., 2012). Le processus de pétrification se déroule en 5 étapes :

- 1 - Imprégnation du végétal par une solution riche en silice
- 2 - Pénétration de la silice dans les parois cellulaires
- 3 - Progressive dissolution des parois et construction de la charpente minérale qui va permettre de garder la structure du bois
- 4 - Dépôt de la silice dans les vides laissés entre et à l'intérieur des cellules
- 5 - Perte de l'eau et la pétrification finale du bois

Les deux dernières phases de silicification peuvent être décorrélées des premières (Scurfield et Segnit, 1984; Witke et al., 2004).

La silicification d'arbres dans des roches volcaniques est acceptée de manière consensuelle comme étant un processus rapide ; des fragments de bois ont été retrouvés partiellement silicifiés seulement un siècle après certaines éruptions (Mont Saint Helens, Karowe and Jefferson 1987 ; Mont Tarawera, Leo and Barghoorn 1976). Les processus de préservation de détails biologiques via des fluides hydrothermaux siliceux nécessitent une échelle de temps court (de l'ordre d'une semaine) pour éviter la détérioration des cellules (Taylor et al., 1995; Dunlop et al., 2003).

*2. Fossiles dans l'opale*

Les principaux types de fossile sont semblables à ceux observés dans les opales de Tsehay Mewcha, au nord-est du gisement de Wegel Tena (Rondeau et al., 2012). Les fossiles présentent une structure tubulaire (Figure III-55-a et b). Bien que les cellules soient assez bien conservées, le manque de la structure complète des fossiles empêche d'identifier précisément la nature des végétaux. Seul un fossile présente des structures cellulaires à l'intérieur du tube. Elles sont ici circulaires (Figure III-55-c). Les structures rectangulaires à la périphérie et circulaire au centre suggèrent que les fossiles sont des racines (D. de Franceschi, communication personnelle, 2013). Cependant, les mêmes structures peuvent également provenir de tige ou racine de pin, voire d'une plante aquatique (O. Jaffrézic et C. Boulet, communication personnelle, 2015).

Dans tous les échantillons, la silice composant la délimitation des cellules possède une dureté légèrement différente de l'opale hôte. Des cristaux de chabazite sont parfois associés à ces fossiles (Figure III-55-d). La structure interne des cellules possède, dans certain cas, une structure différente (Figure III-55-e et f). Un liseré est parfois localisé à la limite des fossiles silicifiés et l'opale (Figure III-55-e). Il est donc probable que les premières étapes de silicification soient décorrélées de la précipitation de l'opale.

### 3. Fossiles dans la roche, et cavités fossiles hôtes d'opale

Dans les tufs de la strate opalifère, ainsi que dans les couches sus- ou sous-jacentes, de multiples fossiles ont été préservés. Des troncs, parfois de taille métrique, sont préservés dans les couches. Dans d'autres cas, seuls les traces sont présentes. Cela indique que l'intégration de l'organisme est concomitante au dépôt du tuf. Les restes de l'organisme ont ensuite été dégradés. Parfois, l'opale précipite à l'intérieur de ces cavités fossiles, ce qui implique que la précipitation de l'opale est postérieure à la mise en place du tuf, ainsi qu'à la dégradation de l'organisme. Á Timkete Bahir, des troncs fossiles en position de vie sont observés 30 m au-dessus de la zone exploitée.

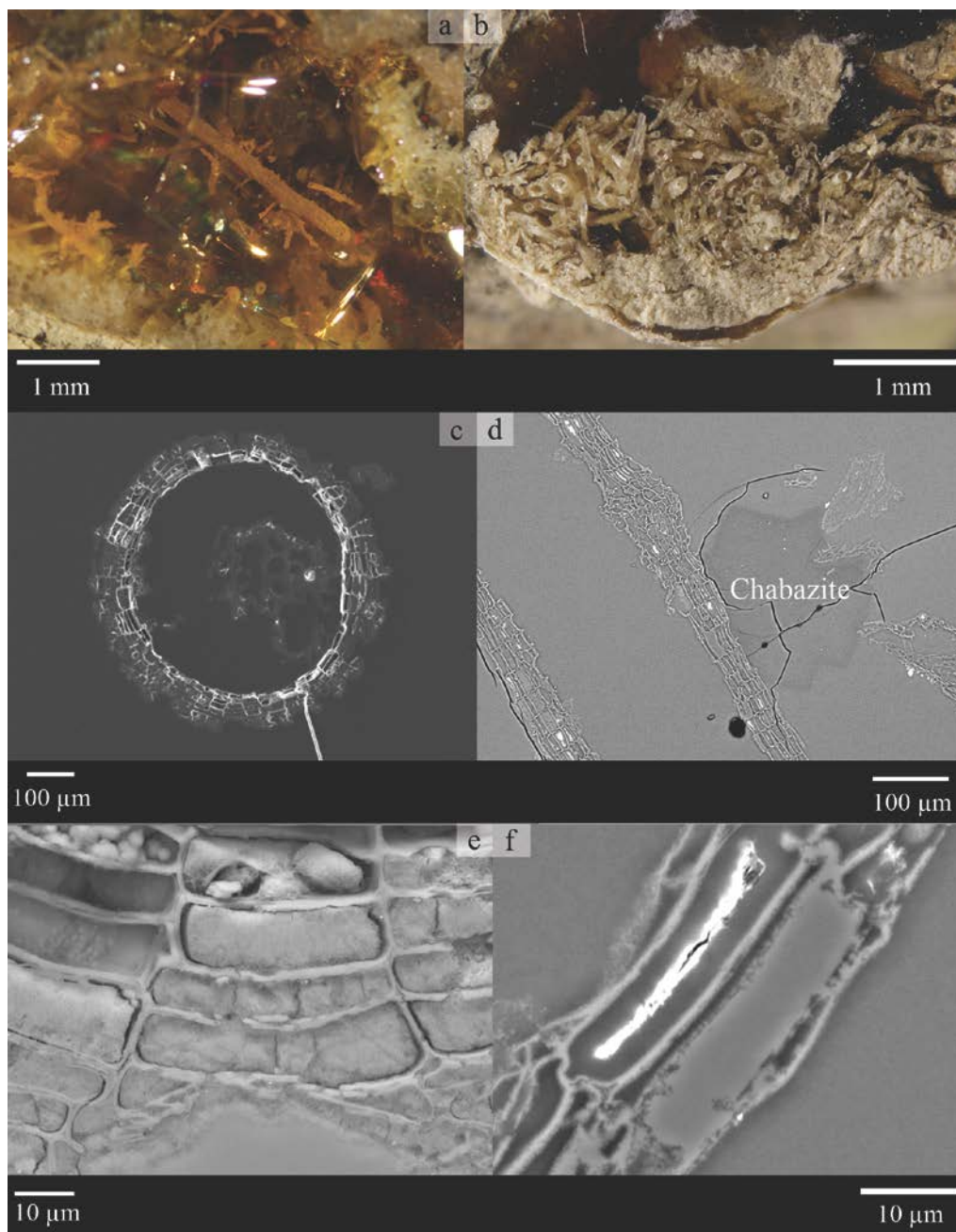


Figure III-55 : Observations de fossiles dans les opales. En haut, microphotographies de fossiles végétaux dans les opales n° 121 (a) et n°123 (b). Au milieu, structure des fossiles observés au MEB. Les fossiles possèdent une forme tubulaire (c, en SE) et des cristaux de chabazite sont parfois associés à ces fossiles (d, en BSE). En bas, structure des cellules formant ces fossiles. On observe une structure fibreuse dans les cellules (e, en BSE) mais les cellules peuvent également contenir de la silice comparable à l'opale hôte (f, en BSE).

## 3°) Géochimie des opales

## a) Eléments mineurs et trace

i) *Echantillons*

7 opales provenant de Wegel Tena ont été analysées par microsonde électronique et ICP-MS-LA :

- 3 de Koke Wena,
- 2 de Gelbate,
- 2 de Minch.
- 

Les principales caractéristiques macroscopiques sont présentées Tableau 3.

Mines	Koke Wena			Gelbate		Minch	
Echantillons	86	87	92	103	109	134	149
Couleur	Jaune	Incolore	Blanche	Blanche	Jaune orangé	Blanche	Incolore
Transparence	Tp	Tp	Tl	Tl	Tp	Tl	Tp
Inclusions	Cristaux noirs à rouges (Figure III-12)	Aucune	Cristaux micrométriques noirs à rouges, aciculaire à globulaire	Cristaux noirs micro-métrique globulaire	Aucune	Aucune	Opales brunes
Remarques	Léger jeux de couleur	Léger jeux de couleur et striations sur les bords (Figure III-12)	Jeux de couleur en digite (Figure III-12)	Jeux de couleur	Jeux de couleur Contra-luz (Figure III-23)	Jeux de couleur en ligne parallèle	Aucune

Tableau 3: Tableau des caractéristiques macroscopiques des opales analysées (Tp : = transparente ; Tl = translucide).

ii) *Analyses*

Chaque échantillon a été d'abord analysé à la microsonde pour avoir une valeur de standard interne essentielle pour le traitement des données ICP. Plusieurs zones de chaque échantillon ont été analysées pour vérifier l'homogénéité de chaque échantillon. Pour chaque zone analysée, 4 points ont été mesurés à la microsonde. Ensuite, les analyses ICP-MS-LA sont faites dans la même zone que les points microsondes. Pour chaque zone, 5 lignes d'analyse sont faites. Le traitement de chaque zone est fait séparément en prenant en compte les valeurs à la microsonde. La préparation des échantillons, en plots polis, a permis de sélectionner des zones homogènes, évitant les possibles inclusions ou les bords de l'opale (souvent mélangés avec la roche encaissante). Parfois, un effet de pépité (augmentation importante et très localisée d'un ou plusieurs éléments) est observé dans les analyses ICP. Dans ce cas, l'analyse n'est pas répertoriée dans les résultats.

## iii) Résultats

Les échantillons analysés présentent tous une excellente homogénéité géochimique, ce pourquoi les échantillons seront traités dans leur ensemble par la suite. Les résultats des éléments analysés pour chaque échantillon sont présentés en Tableau 4. Les analyses ICP-MS-LA de K et de Hf subissent des interférences polyatomiques importantes ( $^{39}\text{K} = ^{23}\text{Na} + ^{16}\text{O}$  et  $^{178}\text{Hf} = ^{138}\text{Ba} + ^{40}\text{Ar}$ ). Le K a été analysé par microsonde électronique (comme le Na, Al, Ca) mais le Hf n'est donc pas présenté dans les résultats. Les analyses à la microsonde ont permis de vérifier l'exactitude des valeurs de l'ICP-MS.

Les principales impuretés observées sont l'Al (entre 1,5 et 2,2 % poids), le K (0,4 à 0,9% poids), le Na (entre 0,1 et 0,8 % poids), et le Ca (entre 0,1 et 0,8 % poids). Ensuite, les impuretés en trace sont principalement, le Zr (entre 136 et 4103 ppm), le Ba (entre 72 et 1721 ppm), le Sr (entre 42 et 490 ppm), le Ru (entre 27 et 48 ppm), le Fe (entre 25 et 886 ppm), le Mg (entre 15 et 3383 ppm) et le Mn (entre 1 et 83 ppm).

Les échantillons 92 et 109 (provenant de deux gisements différents) présentent des concentrations en impuretés généralement bien plus élevées (parfois d'un facteur 100) que les autres échantillons, excepté en Al, Ca et Na. Il n'y a donc pas de tendance géochimique spécifique à chaque gisement. Ils ne possèdent pas non plus de caractéristiques macroscopiques spécifiques.

## 1. Corrélations

Dans les opales, Gaillou et al. (2008b) a montré que la somme des cations monovalents ou divalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) corrélaient avec la somme des cations trivalents ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ). En effet, pour respecter l'électroneutralité du minéral, la substitution du silicium ( $\text{Si}^{4+}$ ; contenu dans les tétraèdres) par des cations trivalents provoque un excès de charge qui sera compensé par des cations. Sur les opales de Wegel Tena, et plus précisément sur les opales récoltées à Tsehay Mewcha, Rondeau et al. (2012) a montré que cette tendance était suivie jusqu'à  $\approx 25\,000$  ppm de cations trivalents. Un échantillon, représenté par plusieurs points symbolisant les multiples répliquats, ne suit pas cette tendance. Toutes nos analyses sur les opales Wegel Tena suivent globalement la tendance générale (Figure III-56). Une légère dérive par rapport à la tendance est observée, avec un enrichissement en cations monovalents ou divalents.

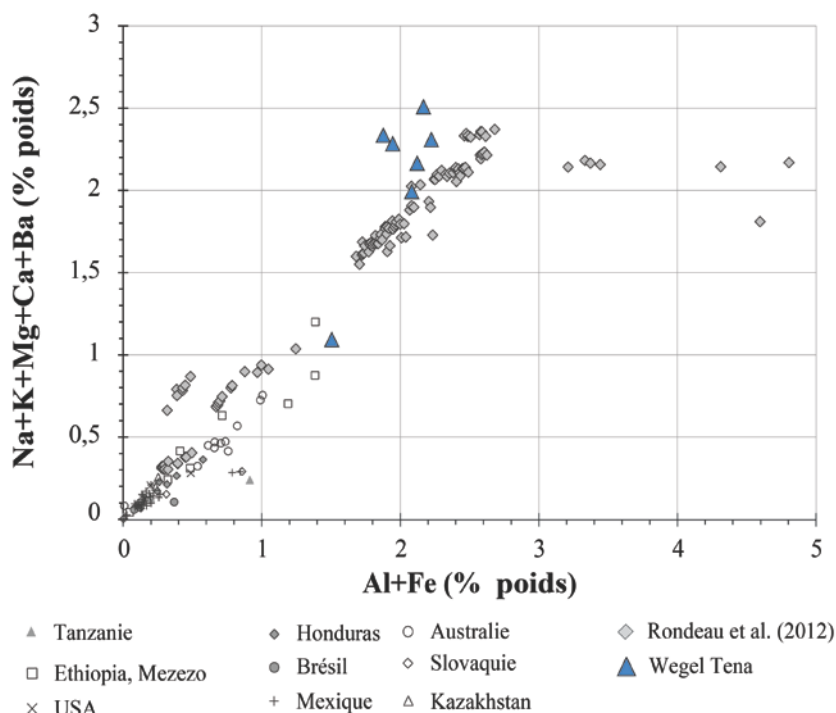


Figure III-56 : Somme des cations divalents et monovalents ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Ba}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) en fonction de la somme des cations trivalents ( $\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ ) de nos échantillons (en bleu) en fonction des analyses sur les opales de Tsehay Mewcha (Rondeau et al., 2012) et d'autres échantillons provenant de diverses localités (Gaillou et al., 2008b). Deux échantillons (92 et 109) sortent de la tendance, mais ne proviennent pas de la même mine, et ne possèdent pas les mêmes caractéristiques physiques.



Mine	Koke Wena						Gelbate				Minch			
Element (D.l) ppm poids	86		87		92		103		109		134		149	
	Valeur	$\sigma$	Valeur	$\sigma$	Valeur	$\sigma$	Valeur	$\sigma$	Valeur	$\sigma$	Valeur	$\sigma$	Valeur	$\sigma$
SiO <sub>2</sub> %	88,1	0,4	88,9	0,50	89,1	0,31	83,9	2,37	87	0,49	89,4	0,46	84,1	0,44
Na (111,4)	8337	279	8347	280	3780	191	1172	68,2	2479	140	8497	287	7333	246
Mg (2,39)	36	1,94	14	1,24	1510	163	333	19,31	3383	360	53	2,7	43	2,14
Al (35,8)	21176	729	20809	717	18567	763	15041	540	20793	851	22207	765	19423	669
K	8402	0,02	7642	0,04	9113	0,013	4023	0,014	8242	0,034	8664	0,02	9185	0,17
Ca (47,2)	4769	159	3836	129	7223	335	5300	154	8781	394	5779	193	6174	204
Sc (0,4)	0,51	0,17	0,78	0,18	8,58	1,35	0,51	0,19	4,68	1,22	0,61	0,22	0,54	0,17
Ti (1,84)	2,02	0,91	7,06	0,88	248	20,42	5,04	0,91	1842	123	19	1,48	187	9,40
V (0,13)	0,15	0,06	0,46	0,06	1,51	0,41	0,45	0,07	4,84	0,56	0,16	0,07	0,56	0,06
Mn (0,4)	1,07	0,19	1,54	0,18	39	2,76	15	0,62	82	4,44	2,03	0,24	2,19	0,20
Fe (7,8)	47	16,22	24	15,03	204	45,8	22	5,03	885	117	36	6,83	37	6,45
Zn (0,81)	0,80	0,36	3,58	0,43	36	5,64	2,86	0,49	24	4,91	3,52	0,51	1,34	0,36
Ga (0,52)	1,52	0,27	1,21	0,16	3,49	1,29	1,15	0,17	6,48	1,37	1,58	0,31	1,53	0,25
Rb (0,11)	47	1,69	44	1,59	n.m.		26	1,03	n.m.		47	1,70	45	1,61
Sr (0,97)	52	1,97	44	1,70	490	25,7	47	1,80	579	30,3	42	1,68	45	1,72
Y (0,02)	0,09	0,01	0,11	0,01	9,27	0,59	2,74	0,10	20	1,19	0,30	0,02	0,80	0,04
Zr (0,15)	216	7,76	287	10	4103	226	350	13	1780	98	136	5	142	5
Nb (0,01)	3,08	0,11	4,30	0,15	53	2,86	6,16	0,23	169	8,79	4,64	0,17	11	0,37
Ba (0,07)	98	3,38	72	2,52	1720	96	82	2,95	2182	121	76	2,64	84	2,90
La (0,005)	0,01	0,0028	0,07	0,007	8,31	0,51	0,16	0,011	23	1,31	0,17	0,011	0,50	0,02
Ce (0,007)	0,01	0,0037	0,11	0,009	21	1,16	0,09	0,009	49	2,56	0,44	0,022	1,28	0,05
Pr (0,004)	0,01	0,0021	0,03	0,004	2,34	0,16	0,03	0,004	5,21	0,32	0,05	0,006	0,15	0,01
Nd (0,046)	n.d.		0,08	0,026	8,58	0,71	0,15	0,033	22,06	1,46	0,19	0,042	0,56	0,05
Sm (0,037)	0,03	0,0180	0,06	0,018	1,94	0,30	0,06	0,021	5,43	0,54	0,06	0,024	0,17	0,03
Eu (0,01)	n.d.		0,02	0,006	0,47	0,08	0,02	0,007	1,48	0,15	0,04	0,01	0,07	0,13
Gd (0,028)	0,02	0,013	0,04	0,016	1,57	0,25	0,14	0,028	4,31	0,45	0,06	0,021	0,15	0,02
Tb (0,004)	0,00	0,002	0,01	0,003	0,28	0,04	0,03	0,005	0,77	0,08	0,01	0,004	0,04	0,01
Dy (0,025)	0,02	0,015	0,04	0,015	1,72	0,22	0,26	0,032	5,16	0,43	0,06	0,018	0,17	0,02
Ho (0,004)	0,00	0,002	0,01	0,004	0,32	0,05	0,07	0,008	0,98	0,09	0,01	0,004	0,05	0,01
Er (0,019)	0,02	0,010	0,03	0,012	0,90	0,13	0,23	0,029	2,76	0,25	0,04	0,014	0,12	0,02
Tm (0,004)	0,01	0,003	0,01	0,003	0,14	0,03	0,04	0,005	0,38	0,05	0,01	0,003	0,03	0,00
Yb (0,031)	0,03	0,016	0,03	0,017	1,03	0,17	0,28	0,042	2,50	0,28	0,05	0,018	0,11	0,02
Lu (0,005)	0,01	0,003	0,02	0,004	0,16	0,03	0,04	0,006	0,30	0,04	0,01	0,003	0,03	0,01
Pb (0,036)	0,07	0,019	0,10	0,022	1,98	7,22	0,04	0,021	9,17	0,75	1,09	0,079	0,65	0,05
Th (0,018)	0,01	0,009	0,04	0,011	1,23	0,23	0,02	0,009	19,96	1,42	0,04	0,015	0,19	0,02
U (0,017)	0,21	0,025	0,55	0,045	5,07	0,14	0,66	0,052	7,66	0,57	0,46	0,039	1,13	0,07

Tableau 4 : Concentration (en ppm) des éléments analysés à l'ICP-MS-LA pour les opales de Wegel Tena. Seules les concentrations de SiO<sub>2</sub> et K ont été mesurées par microsonde. D.l = limite de détection ;  $\sigma$  = erreur statistique ; n.m. = non-mesuré ; n.d. = non détecté.

Rondeau et al. (2012) a montré diverses corrélations sur les opales de Tsehay Mewcha. Ils mettent en relief 2 tendances pour les paires d'éléments Si-Al, Si-Ca et Si-K. Pour toutes ces corrélations, nos échantillons suivent globalement les mêmes tendances (exemple de Si-Al en Figure III-57).

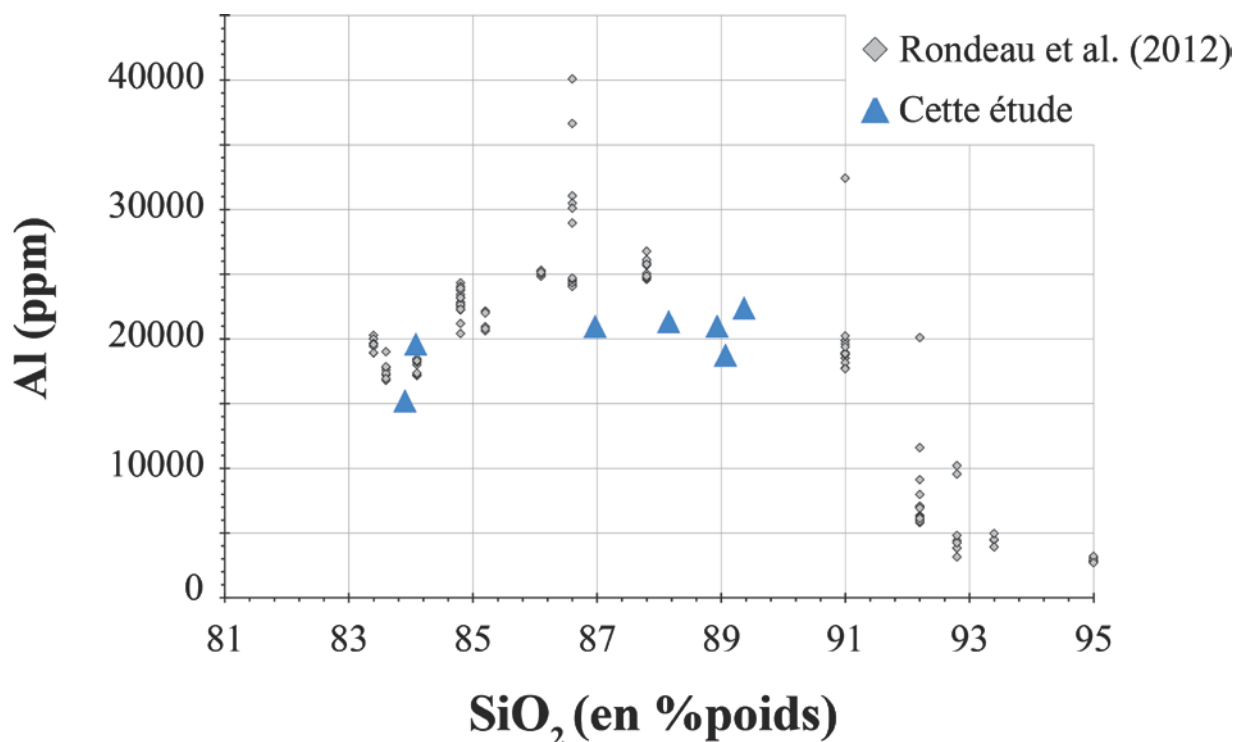


Figure III-57 : Corrélation entre la concentration en Al en fonction de la silice.

Ils montrent également diverses corrélations entre l'Al, Ca, Ba, Sr, U et le Rb. Les corrélations entre Al-Ca et Ba-Sr sont vérifiées par tous les échantillons (Figure III-58). Pour les corrélations montrées entre Ba-Ca, Ca-Sr et Ba-Ca, 5 échantillons s'alignent sur la tendance des opales de Tsehay Mewcha, 2 autres (92 et 109) sortent de cette tendance (Figure III-58). La corrélation Ba-Rb est valable pour 5 échantillons. La concentration en Rb dans les 2 restants (92 et 109) n'a pas été mesurée, mais leur concentration en Ba est plus élevée que tous les autres échantillons (Tsehay Mewcha et ici).

La corrélation U-Sr, montrant une distribution bimodale dans les échantillons de Tsehay Mewcha (Rondeau et al., 2012), est moins visible si on ajoute toutes les opales du plateau de Wegel Tena (Figure III-59). La concentration en Sr de 5 de nos échantillons est intermédiaire (vers entre 40 et 50 ppm), alors que les 2 autres (toujours 92 et 109) montrent toujours une concentration plus élevée (490 et 580 ppm). Ces deux échantillons montrent également une importante concentration en U (5 et 7,6 ppm).

Nos données montrent que 5 échantillons suivent une corrélation entre K et Sr (Figure III-59), également visible avec les données de Rondeau et al. (2012). Deux échantillons, (92 et 109), ne suivent pas cette tendance, et possèdent des concentrations en strontium plus importantes.

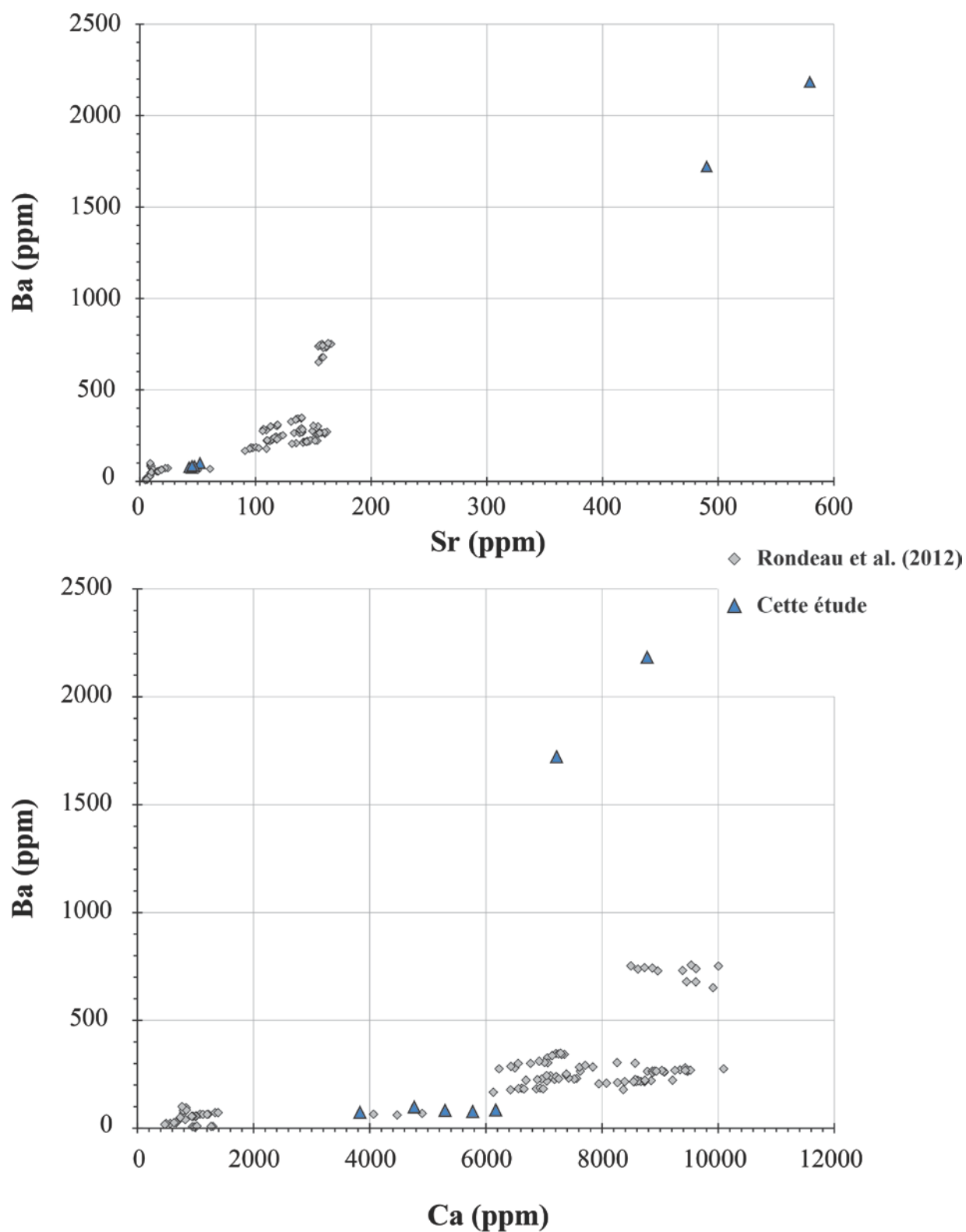


Figure III-58 : Corrélations avec tous les échantillons étudiés (en comparaison avec ceux de Rondeau et al. 2012). La corrélation trouvée pour Tsehay Mewcha avec la paire Ba-Sr est respectée par tous nos échantillons alors que deux échantillons (92 et 109) ne respectent pas celle trouvée entre Ba et Ca.

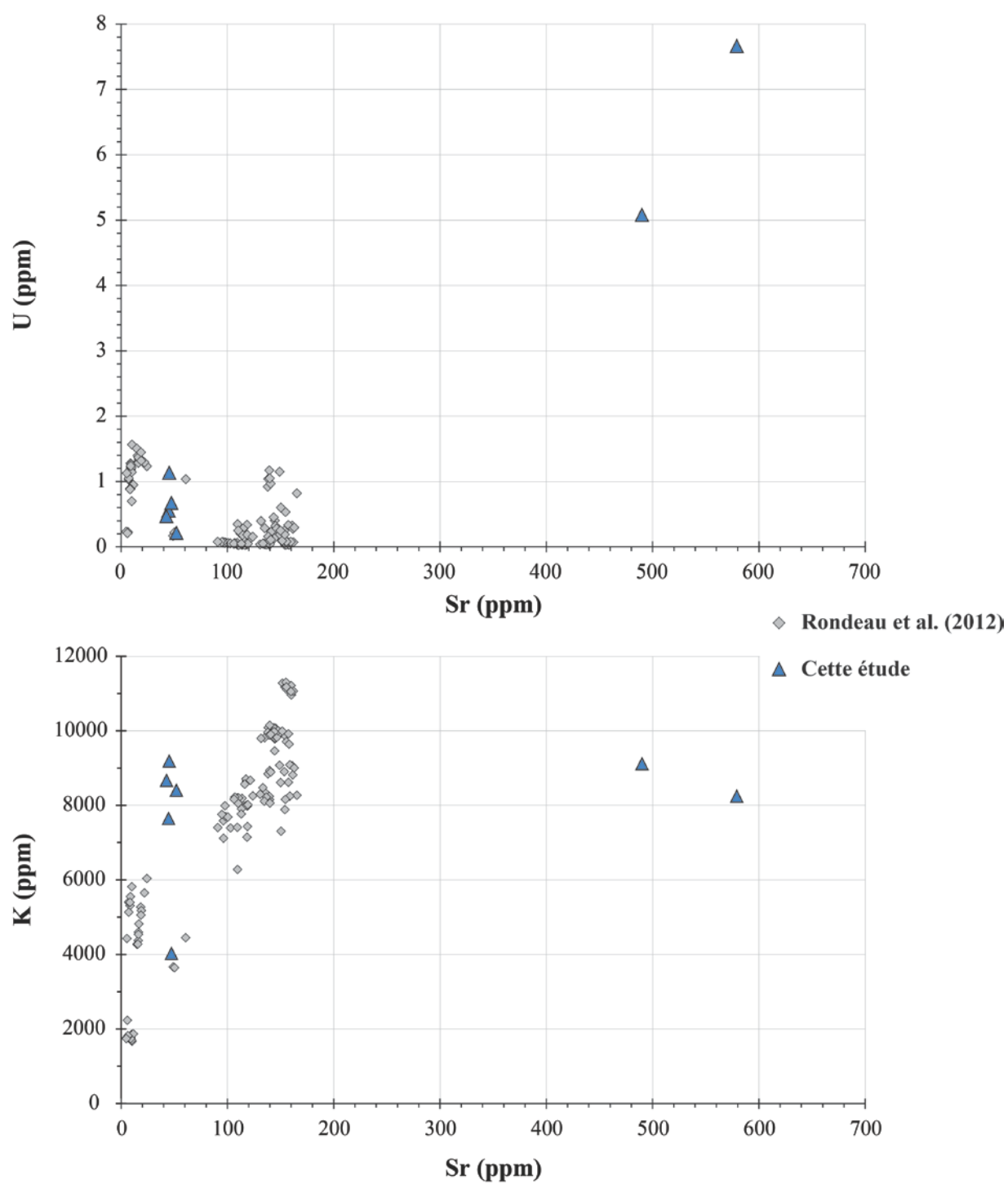


Figure III-59 : Corrélations trouvées en fonction du Sr pour les échantillons de Tsehay Mewcha (Rondeau et al., 2012) ainsi que les échantillons de cette étude.

## 2. Terres rares

Les concentrations en terre rare sont normalisées aux valeurs de chondrites CI (McDonough et Sun, 1995) pour pouvoir comparer les différents échantillons. Les échantillons 87 et 149 ne présentent pas de spectres cohérents (effet en dent de scie caractéristique). Tous les spectres sont restreints entre 0,01 et 100 fois les valeurs chondritiques, typique pour les opales (Gaillou et al. 2008b ; Figure III-60). Deux tendances distinctes sont visibles ; les échantillons 92, 109 et 134 présentent des spectres avec un appauvrissement progressif en terres rares lourdes alors que les échantillons 86 et 103 montrent la tendance inverse (Figure III-60). Les échantillons 86 et 103 montrent également une anomalie négative en Ce. Seul l'échantillon 134 présente une anomalie positive en Eu.

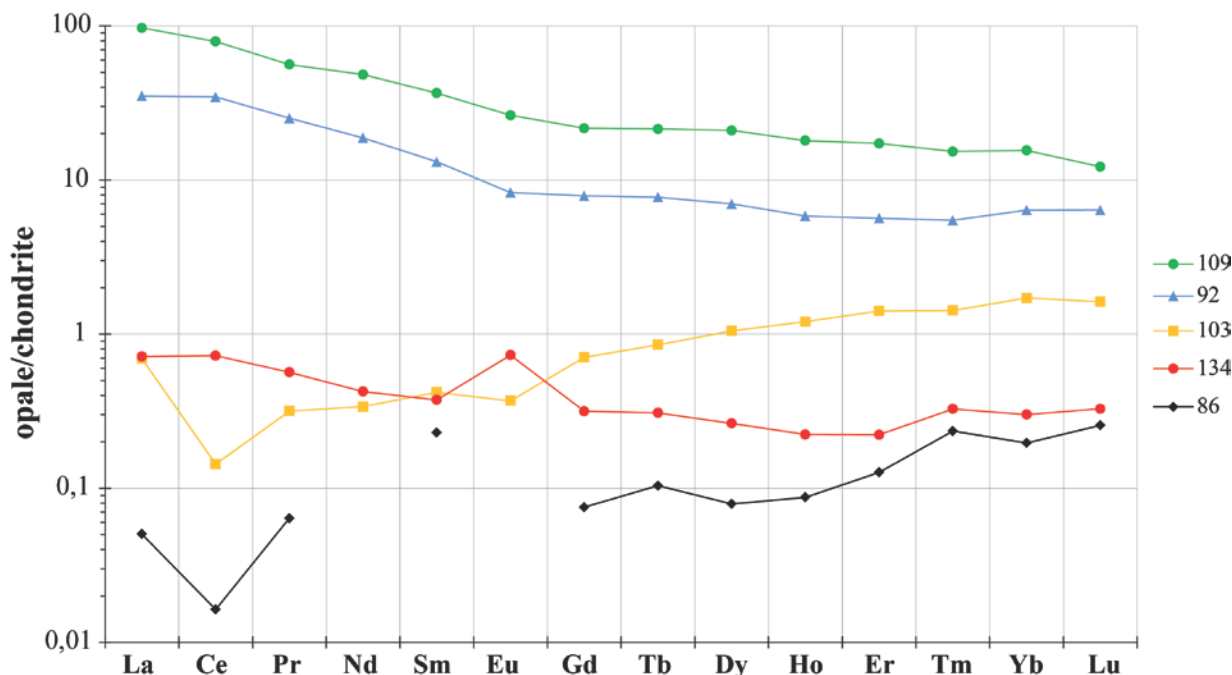


Figure III-60 : Spectre de terre rare des opales analysées.

## iv) Discussion

Dans la littérature, la géochimie des opales a principalement été étudiée pour les opales australiennes (Bartoli et al., 1990; McOrist et al., 1994; McOrist et Smallwood, 1997; Gallacher, 2001). Une seule étude, plus générale sur les opales de différents gisements et de différentes structures a été faite par Gaillou et al. (2008b). Cette étude rapporte les mêmes impuretés. Les analyses géochimiques de Rondeau et al. (2012) avaient reporté que les opales du Wollo avaient une concentration en impuretés plus élevée que les autres gisements étudiés. Nos analyses montrent également des quantités en impureté importantes. Pour 5 de nos échantillons, les concentrations sont dans la gamme trouvée dans Rondeau et al. (2012). Cependant, deux de nos échantillons (92 et 109) montrent des concentrations beaucoup plus importantes.

Tous les échantillons montrent de bonnes corrélations entre le Sr et le Ba. Ces éléments sont préférentiellement concentrés dans les feldspaths alcalins (Icenhower et London, 1996; Morse et Allaz, 2013). Leur présence dans les opales pourrait donc provenir de l'altération des feldspaths, comme proposé par Rondeau et al. (2012). La seconde source de silice impliquée dans la genèse des opales de Wegel Tena est le verre contenu dans les ignimbrites. Celui-ci est préférentiellement enrichi en U, et sa présence dans les opales provient de sa dissolution (Zielinski, 1980). Mais les contributions concomitantes des deux sources sont difficilement discernables.



Les deux échantillons 92 et 109 possèdent les plus fortes concentrations en impureté (terres rares, Zr, Ba, ...) jamais mesurées dans les opales. Cependant, ils possèdent des concentrations en Al, K, Ca et Na dans la gamme déjà connue pour ces opales. Ces dernières proviennent probablement d'un phénomène d'altération plus poussée, à partir d'un fluide plus riche en impuretés. Ces échantillons possèdent également les spectres de terre rare les plus proches de celui des ignimbrites de Wegel Tena analysées par Ayalew et Yirgu (2003). Il est possible que ces valeurs très importantes en éléments traces soient une conséquence de nano-inclusions non visibles sous loupe binoculaire et seulement présentes dans ces deux échantillons. Cette hypothèse nécessite que les nano-inclusions soient uniformément réparties dans l'opale, car les analyses sont faites sur plusieurs zones de l'opale et elles sont toutes équivalentes. Il est possible que ces opales aient subi des variations dans leur processus de genèse. Un lessivage moins important, avec une précipitation de la silice ayant lieu plus proche de la source, pourrait expliquer ces valeurs importantes. Leurs spectres de terre rare montrent également un effet de ségrégation peu intense par rapport aux roches initiales. Les fluides provenant de l'altération de la roche peuvent être piégés avant de connaître une migration. Ces fluides piégés peuvent également être ré-enrichis en éléments par l'apport de fluides postérieurs, augmentant ainsi la concentration. Ces échantillons indiquent que le processus de genèse peut connaître des variations.

Les autres échantillons possèdent des spectres avec un enrichissement en terres rares lourdes. Ces échantillons (103 et 86) possèdent également une anomalie négative en Ce. Cette anomalie provient du changement de l'état d'oxydation du milieu. Elle est fréquemment trouvée dans les eaux souterraines et elle est expliquée par l'adsorption des terres rares sur des oxydes de Fe et de Mn. L'oxydation de ces éléments va engendrer une désorption préférentielle des terres rares trivalentes ( $Ce^{3+}$ ) par rapport aux terres rares quadrivalentes ( $Ce^{4+}$ ; Leybourne et al. 2000; Leybourne et Johannesson 2008; Pédrot et al. 2015). Il est donc possible que le milieu de formation des opales 103 et 86 soit associé à une plus grande quantité d'oxyde ou des conditions plus oxydantes que pour les autres. Il est possible que ces variations expliquent également les différences dans les concentrations en terres rares lourdes (Leybourne et Johannesson, 2008; Pédrot et al., 2015). L'anomalie positive en Eu, observée dans l'opale 134, peut également s'expliquer par des conditions oxydantes (Leybourne et al., 2000; Leybourne et Johannesson, 2008). Mais elle peut aussi provenir de la dissolution préférentielle du plagioclase, principal capteur d'Eu durant la cristallisation (par exemple Ayalew et Yirgu 2003). Localement, quelques cristaux de feldspath plagioclase observés dans la roche pourraient faire office de source.

Toutes ces analyses montrent des tendances cohérentes avec des processus d'altération des constituantes des ignimbrites (feldspaths et verre).

## b) Analyse isotopique de l'oxygène

## i) Analyse

8 opales provenant de 5 gisements différents ont été analysées. Les opales provenant de Dima n'ont pas pu être analysées à cause de leur richesse en oxyde de fer. Chaque échantillon est broyé pour avoir une poudre homogène de granulométrie entre 50 et 150  $\mu\text{m}$ . Celle-ci est ensuite observée à la loupe binoculaire pour retirer les éventuelles pollutions de broyage et elle est pesée pour les analyses. Trois standards sont analysés en parallèle pour vérifier l'exactitude de la mesure et corriger d'une éventuelle dérive.

## ii) Résultats

Les compositions isotopiques en oxygène dans les échantillons s'échelonnent entre  $\delta^{18}\text{O} = 26,2$  et  $31 \text{ ‰}$  (Tableau 5 en tenant compte des incertitudes). Les variations dans le gisement de Wegel Tena, de  $4,8 \text{ ‰}$ , sont relativement faibles. Ceci indique que la température de formation des opales de Wegel Tena est assez constante sur tout le gisement. Dans chaque mine, la composition isotopique en oxygène est très stable (moins de  $2 \text{ ‰}$ ). Il est raisonnable de dire que toutes les opales d'un même site d'extraction proviennent du même processus. Ces résultats concordent avec ceux trouvés sur les opales de Wegel Tena par Vysotskiy et al. (2013) ; entre  $26,17$  et  $27,36 \text{ ‰}$ .

Echantillon	Gisement	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} (\text{‰})$
<b>WT92</b>	Koke Wena	28,13
<b>WT107</b>	Gelbate	$30,98 \pm 0,03$
<b>WT134</b>	Minch	28,1
<b>WT149</b>		27,68
<b>WT150</b>		$29,83 \pm 0,18$
<b>WT171</b>	Timkete Bahir	$26,65 \pm 0,43$
<b>WT176</b>		26,52
<b>WT208</b>	Nech Gedel	$29,33 \pm 0,46$
<b>Boulangé</b>	Standards	$16,28 \pm 0,28$
<b>MSG60</b>		$35,51 \pm 0,44$
<b>NBS28</b>		9,72

Tableau 5 : Compositions isotopiques en oxygène des opales de Wegel Tena et des standards mesurés. Les incertitudes sont calculées comme l'écart type des deux valeurs quand l'analyse a été doublée (seul le boulangé a été analysé 4 fois).

## iii) Discussion

L'analyse isotopique de l'oxygène de la silice est largement utilisée pour déterminer les contextes et température de sa formation. La cristobalite venant de contexte de haute température, comme des zones volcaniques actives ou des zones de geysers, possède une composition isotopique entre  $3$  et  $23,1 \text{ ‰}$  (Henderson et al., 1971; Jackson, 1977; Mizota et al., 1987; Vysotskiy et al., 2013) alors que la cristobalite authigène de basse température possède une composition isotopique entre  $25,5$  et  $32,1 \text{ ‰}$  (Henderson et al., 1971; Murata et al., 1977; Pisciotto, 1981). Sur les opales d'Australie, considérées comme provenant de processus de basse température, l'analyse isotopique montre des  $\delta^{18}\text{O} > 30 \text{ ‰}$

(Rondeau et al., 2004; Vysotskiy et al., 2013). L'analyse sur une opale du Mexique, provenant de processus hydrothermaux, montre un  $\delta^{18}\text{O} = 13 \text{ ‰}$  (Rondeau et al., 2004). En première approximation, et en se basant sur ces données, une composition isotopique supérieure à 25 ‰ suggère une température de formation basse. C'est le cas des opales de Wegel Tena. Il est aussi possible de contraindre les températures de formation en connaissant la composition isotopique en oxygène de l'eau de formation.

### 1. *Composition isotopique de l'eau de formation*

La composition isotopique de l'eau météorique, et par extension l'eau souterraine, est dépendante de multiples facteurs géographiques et climatiques. Les principaux facteurs sont la composition isotopique de l'océan, la latitude, l'altitude, la distance parcourue par la masse d'air porteuse depuis le littoral et le niveau de précipitation (Dansgaard, 1964; Gat, 1996). Estimer la composition isotopique de l'eau météorique nécessite donc de connaître ces différents facteurs et d'extrapoler les valeurs à partir des données actuelles. Les compositions actuelles sont bien connues grâce à des réseaux de collecte d'eau de pluie, d'eau de rivière et d'eau souterraine dans le monde (sous la tutelle de l'IAEA : International Atomic Energy Agency). L'Éthiopie est une zone où le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de précipitation montre une anomalie (Dansgaard, 1964; Kebede et Travi, 2012). Kebede and Travi (2012) montrent également que les effets géographiques (latitude et altitude) sont faibles (estimés à  $-0,1 \text{ ‰}$  pour 100 m), et les effets climatiques sont encore moins prononcés. Cette anomalie isotopique dans les eaux éthiopiennes est expliquée par des contributions variables de l'océan Indien et Atlantique dans l'apport des masses d'air. En fonction de la saison, les masses d'air provenant d'un océan dominant celles de l'autre et peuvent parfois se mélanger (Kebede et Travi, 2012). Ce régime atmosphérique spécifique implique des variations de plusieurs ‰ dans les compositions isotopiques. Les analyses sur les eaux souterraines profondes (les plus vieilles) montrent une composition inférieure à  $-4 \text{ ‰}$ . Cette composition est un mélange entre les différentes contributions des variations saisonnières sur plusieurs années.

À l'Oligocène, lors de la mise en place du plateau de Wegel Tena, la latitude du continent africain était globalement équivalente à l'actuel ( $11^\circ$  actuellement,  $6 \text{ à } 10^\circ \pm 5^\circ$  de latitude à l'Oligocène selon Lotfy and Van der Voo 2007). Les effets de latitude sont donc négligeables. La variation d'altitude des plateaux éthiopiens dans le temps est fortement débattue à cause du bombement des Afars qui est mal contraint dans le temps (McDougall et al., 1975; Pik et al., 2003; Ayalew et Yamagishi, 2004). Par conséquent, l'influence des effets géographiques est très mal contrainte. De plus, à l'Oligocène, le  $\delta^{18}\text{O}$  des océans a subi un enrichissement d'environ  $1 \text{ ‰}$  (à cause d'une baisse globale des températures ; Shackleton and Kennett 1975; Matthews and Poore 1980; Poore and Matthews 1984; Keigwin et al. 1986; Mackensen and Ehrmann 1992; Zachos et al. 1992, 1996, 2001). Enfin, l'altération des tufs a pour conséquence une baisse du  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux d'altération (Cuadros et al., 1999). Vu que nos opales sont principalement trouvées dans des tufs altérés, il semble raisonnable de considérer ces variations. Malgré tout cela, une seule estimation des eaux météoriques ( $-5 \text{ ‰}$  par rapport à l'actuel) ainsi que l'eau dans les sols (estimé à  $-6,5 \text{ ‰}$ ) a été effectuée sur des argiles de paléosols de l'Oligocène dans la région de Chilga (150 km à l'est de Wegel Tena ; Tabor 2008).

À partir de ces multiples données, il est raisonnable de donner une estimation de la composition isotopique des eaux d'altération à partir des données recueillies à Chilga, qui est la seule estimation précise concomitante à la mise en place du plateau de Wegel Tena. La majorité des effets énumérés provoquant une baisse du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'ordre de plusieurs dizaines de pour mil, il semble raisonnable de considérer une composition isotopique des eaux à l'Oligocène entre  $-5$  (considéré comme la composition de l'eau météorique) et  $-7,5 \text{ ‰}$  (eaux dans le sol estimé à Chilga –  $1 \text{ ‰}$  pour prendre en compte d'éventuelles variation dans l'altération ou l'altitude).

## 2. Température de formation des opales

À partir des estimations de compositions isotopiques des eaux, une gamme de température de formation pour chaque opale peut être calculée. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser les relations de thermo-dépendance exposées en Figure II-10. Deux relations permettent d'avoir la limite haute et basse de l'estimation (Knauth and Epstein 1976 pour la limite de température basse, et Juillet-Leclerc et al. 1987 pour la limite haute). Les résultats sont présentés en Tableau 6.

Les températures de formation estimées pour les opales de Wegel Tena s'échelonnent de -1,43 à 47,34 °C (en tenant compte des incertitudes). Vysotskiy et al. (2013) estiment les températures de formation des opales de Wegel Tena entre 35-40°C pour des compositions isotopiques équivalentes. Cependant, ils ne détaillent pas quelle équation et composition isotopique des eaux de formation ont été utilisées.

Echantillon	Gisement	Limite basse de température (°C)	Limite haute de température (°C)
WT92	Koke Wena	8,2	38,1
WT107	Gelbate	-1,5 ± 0,1	25,6 ± 0,1
WT134	Minch	8,4	38,2
WT149		9,9	40,2
WT150		2,3 ± 0,6	30,5 ± 0,8
WT171	Timkete Bahir	13,9 ± 1,5	45,2 ± 2,1
WT176		14,3	45,8
WT208	Nech Gedel	4 ± 1,6	32,7 ± 2

Tableau 6 : Limite des gammes de température de formation des opales analysées. La limite basse est calculée avec la relation de thermo-dépendance de Knauth and Epstein (1976) avec une composition isotopique en oxygène de l'eau de formation à -7,5 ‰. La limite haute est calculée avec la relation de thermo-dépendance de Juillet-Leclerc et al. (1987) avec une composition isotopique en oxygène de l'eau de formation à -5 ‰.

## 4°) Reconstitution de l'histoire géologique

### a) Mise en place des roches

Plusieurs principaux types de mise en place peuvent être distingués sur le plateau de Wegel Tena. D'abord, il y a les roches très indurées, avec parfois une structure colonnaire (blocs prismatiques jointifs). Ce type de dépôt est principalement associé à des dépôts de roche à haute température (Fisher et Schminke, 1984). Les roches indurées montrent également une forte déformation des échardes de verres, ainsi qu'une orientation préférentielle de ces échardes (comme observé dans les strates indurées à Timkete Bahir, Chirike et Dima). Ces roches sont mises en place également à haute température ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) avec une forte compaction (Fisher et Schminke, 1984; Grunder et al., 2005; Quane et Russell, 2005). Parfois, ces roches indurées sont mises en place sur une surface d'érosion (comme à Timkete Bahir par exemple). D'autres paramètres, comme la concentration en fluide, contrôlent l'induration des roches (Grunder et al., 2005; Quane et Russell, 2005).

Les roches qui possèdent les caractéristiques d'une mise en place à plus haute température sont les roches verdâtres vues dans les mines de Dima et Chirike. Ces roches possèdent une matrice totalement vitreuse, suggérant une mise en place à partir de laves rhyolitiques (aucun fantôme d'écharde de verre visible).

Les strates opalifères sont toutes des tufs, souvent mal consolidés, suggérant une mise en place aérienne à basse température (moins de  $500^{\circ}\text{C}$ ; Fisher et Schminke 1984). Il n'a jamais été observé d'orientation préférentielle des échardes de verre ou des phénocristaux, suggérant également une compaction modérée (Fisher et Schminke, 1984; Grunder et al., 2005).

Les séquences stratifiées rencontrées à Gelbate, Minch et Timkete Bahir sont vraisemblablement issues du dépôt et/ou transport des roches pyroclastiques en milieu aqueux. En effet, ces séquences montrent des niveaux avec un mélange de nature hétérogène avec des éléments souvent arrondis. La présence de ces séquences, localisées dans certaines strates et certains gisements montrent une évolution du système hydrographique pendant le dépôt des différentes strates volcaniques.

Les strates entrecroisées sur les tufs homogènes, comme à Alehuwat ou Timkete Bahir, sont difficilement interprétables. Ce type de stratification peut provenir d'un dépôt en milieu aqueux comme d'un dépôt aérien (Fisher et Schminke, 1984).

La présence des fossiles végétaux (feuilles à Gelbate et troncs dans les couches à Minch et Gelbate par exemple) suggère qu'un écosystème a pu s'installer sur le dépôt des roches. L'installation d'un écosystème avec des arbres suggère que la roche a connu la mise en place d'un sol capable de supporter ces organismes. La présence de ces fossiles concorde avec les études paléoenvironnementales faites à Chilga (150 km à l'est de Wegel Tena) qui montrent la présence d'une forêt tropicale à l'Oligocène (Jacobs et al., 2005; Currano et al., 2011; Abbate et al., 2014).

La succession de dépôt de la pile acide de Wegel Tena s'est donc mise en place épisodiquement. La présence des fossiles végétaux dans certaines strates, ainsi que des surfaces d'érosion, montrent que la mise en place de certaines roches est suivie d'un temps d'altération permettant la formation d'un écosystème ainsi qu'un système hydrographique actif. La microstructure des couches opalifères, avec la présence d'argiles illuviales, sont également des indices d'altération pédogénétique.

### b) Origine des zéolites

Les zéolites sont une famille de minéraux authigéniques commune dans les roches volcanoclastiques riches en verre altéré (Hay, 1966; Hay et Sheppard, 2001). Il n'est donc pas surprenant de rencontrer des zéolites dans les roches de Wegel Tena. La principale source des zéolites est l'altération du verre volcanique. La chimie de l'eau (pH, concentration en alcalin et en silice ...) est un paramètre très important pour la cristallisation des zéolites (Chipera et Apps, 2001; Hay et Sheppard, 2001). La



température et la pression est également un paramètre contrôlant la stabilité des différentes espèces de zéolites (les plus hydratées sont moins stables à haute température et pression), engendrant fréquemment une zonation des cristaux (Hay et Sheppard, 2001; Utada, 2001a). Les zéolites se trouvent dans de nombreux environnements géologiques et hydrogéologiques. Elles sont trouvées dans des systèmes hydrologiques fermés (lacs), systèmes hydrologiques ouverts, dans les sols, les sédiments marins profonds, les environnements diagénétiques et hydrothermaux ainsi que les « géoautoclaves » (Hay et Hay, 1986; De' Gennaro et al., 1999; Hay et Sheppard, 2001; Langella et al., 2001; Ming et Boettinger, 2001; Sheppard et Hay, 2001; Utada, 2001a, 2001b).

Dans les gisements de Gelbata, Dima, Minch et Nech Gedel, les zéolites se trouvent en cristaux pseudo-cubiques millimétriques exclusivement en tapissage de cavités de tuf non-altéré. Dans ces cavités, ces zéolites n'ont pas été observées en association avec un autre minéral. Dans quelques cas, l'opale présente ces cristaux, mais exclusivement au contact avec la roche encaissante ou les fossiles. Les cristaux de zéolites sont donc antérieurs à la précipitation de l'opale, mais postérieure aux premières étapes de silicification des fossiles. Les analyses Raman de ces cristaux montrent un signal de chabazite.

La chabazite est une série de zéolites possédant une large gamme de composition avec un ratio Si/Al entre 1,4 et 4,1 ainsi qu'une concentration en eau entre 2,7 à 4,1 par atome d'aluminium. Cette série de zéolites se forme principalement dans des milieux de basses températures à partir de fluides peu concentrés en silice (Chipera et Apps, 2001; Langella et al., 2001; Mees et al., 2005).

Dans le cas des tufs de Wegel Tena, l'absence d'indices hydrothermaux ou marins exclut ces environnements de formation pour les zéolites. Dans les milieux hydrologiques fermés, une zonation horizontale est observée entre la zone centrale (riche en feldspaths), une zone intermédiaire (riche en analcime) et la marge du système dans laquelle la chabazite est prédominante (Sheppard et Gude, 1973; Hay et Sheppard, 2001; Langella et al., 2001; Mees et al., 2005). À Wegel Tena, il n'a pas été observé de dépôts lacustres, ni de zonations progressives avec présence d'analcime et de feldspaths potassiques authigénique. Dans les systèmes hydrologiques ouverts, les zéolites se trouvent généralement dans des dépôts de plusieurs centaines de mètres d'épaisseur sur plusieurs kilomètres d'extension latérale (Sheppard et Hay, 2001). Ce type de dépôt engendre également une zonation verticale importante allant de la clinoptilolite, mordénite et chabazite (principalement) jusqu'à l'albite authigène. Dans notre cas, la zone à chabazite est restreinte latéralement et verticalement, avec des tufs non altérés au-dessus et au-dessous.

De plus, dans tous les cas énoncés précédemment, la chabazite est associée à d'autres zéolites, souvent avec des smectites, ainsi que dans des tufs altérés. Elle se présente aussi en lit monominéral ou dans la masse de la roche. La chabazite de Wegel Tena se présente généralement dans des cavités de tuf peu altéré.

L'hypothèse la plus cohérente avec nos observations est celle des « géoautoclaves ». Ce processus implique l'isolation de fluides durant la mise en place de la roche induisant un système fermé riche en fluide. Dans ce milieu, le verre volcanique en contact va rapidement réagir avec les fluides et engendrer la cristallisation de zéolites (Lenzi et Passaglia, 1974; Pérez-Torrado et al., 1995; De' Gennaro et al., 1999; De' Gennaro et al., 2000; Sheppard et Hay, 2001). Ce type d'altération en autoclave peut être très localisé dans des pores ou des couches de roche. Le principal argument avancé pour ce type d'altération est le manque de zonation verticale, ce qui est observé dans notre cas. Il peut pourtant y avoir une zonation entre les zéolites (de la chabazite vers la phillipsite ; Langella et al. 2001). Il est possible que dans notre cas, le refroidissement de la roche n'ait pas permis de garder les conditions nécessaires pour la cristallisation de la phillipsite.

La chabazite de Wegel Tena cristalliserait donc pendant le refroidissement du tuf. Par conséquent, l'opale provient d'un processus postérieur à la mise en place de la roche qui la contient.

## c) Opale : pédogénèse ou diagenèse ?

Comme explicité précédemment, l'opale remplit des cavités postérieurement aux premières étapes de silicification des fossiles, ainsi qu'à la cristallisation de la chabazite. L'opale n'est donc pas associée à la mise en place de la roche qui la contient. Elle est associée à des smectites en lentilles horizontales suivant la stratigraphie. Ces caractéristiques peuvent traduire une origine pédogénétique comme diagénétique.

i) *Opales diagénétiques*

Dans plusieurs contextes de diagenèse de roches volcanoclastiques, l'opale (-C ou- CT) se trouve en association avec des smectites par l'altération du verre volcanique (Tsolis-Katagas et Katagas, 1990; de Pablo-Galán et al., 1994; Pablo-Galán et al., 1996; Utada, 2001a; Huggett et al., 2005; Kaçmaz et Köktürk, 2006). L'opale peut être associée à des échardes de verre fraîches et/ou de la zéolite (clinoptilolite principalement : Utada 2001a). La diagenèse implique une zonation verticale importante des tufs, entre le niveau à smectite et opale et les niveaux plus riches en zéolites en-dessous. Ces niveaux sont communément d'épaisseur hectométrique à kilométrique (Hay et Sheppard, 2001).

De plus, dans de nombreux cas, l'altération du verre provoque une précipitation de l'opale avec un transport de la silice très limité (Huggett et al., 2005). Le verre montre également des pseudomorphoses en zéolites.

La diagenèse provoquant la précipitation d'opale dans les roches volcanoclastiques implique un dépôt dans un milieu aqueux (marin ou lacustre) et un temps de résidence important dans ces eaux pour permettre le dépôt des couches supérieures (Tsolis-Katagas et Katagas, 1990; de Pablo-Galán et al., 1994; Pablo-Galán et al., 1996; Utada, 2001a; Huggett et al., 2005; Kaçmaz et Köktürk, 2006). Dans ces cas, les roches volcanoclastiques se trouvent intercalées avec des dépôts d'argilite ou de calcaire. Or, sur le plateau de Wegel Tena, aucun indice de dépôt lacustre ou marin n'a été identifié. Seuls des remaniements des roches ont été observés, avec un transport provoquant des roches à poudingues (Minch et Gelbete par exemple).

Etant donné que le plateau ne montre ni zonation verticale importante, ni dépôt en milieu aqueux, ni pseudomorphoses de verre en zéolites, les opales ne sont donc pas associées à un processus diagénétique.

ii) *Opales pédogénétiques*

Les opales exploitées sont toujours trouvées dans des roches qui ont subies une forte altération. Les plus fortes concentrations d'opale se trouvent associées à des figures pédogénétiques comme des microtextures granuleuses (boulettes d'argile). Ce type de microstructure, bien que mal compris dans son processus de création, est associé à la couche superficielle de sol développé sur des tufs. La présence d'argiles illuviales suggère également qu'un lessivage dans des conditions de surface s'est opéré. Ces indices montrent que l'opale, dans ses fortes concentrations, est associée à des processus pédogénétiques. Sachant que l'opale remplit les cavités tapissées d'argiles illuviales, sa précipitation est donc postérieure au dépôt de ces argiles. Par conséquent, l'opale précipite après l'altération en argile de la partie la plus superficielle du sol. Elles peuvent également faire office de piège aux fluides riches en silice, précurseurs de l'opale. Sur le terrain, il n'a jamais été observé de profil de sol complet montrant la surface la plus superficielle du sol mais ces argiles illuviales montrent que cette surface était présente. Ces observations concordent avec les conclusions de Rondeau et al. (2012) qui propose également une origine pédogénétique pour ces opales.

L'altération de cendres volcaniques présente de multiples caractéristiques suivant les conditions. Dans les échantillons récoltés, il n'a pas été observé d'allophe, qui est pourtant un produit d'altération

de cendres volcaniques commun dans les sols dérivés de cendres acides (Wada, 1987; Ugolini et Dahlgren, 2002; Parfitt, 2009). Cependant, dans des conditions spécifiques, les sols peuvent présenter une absence d'allophane et une abondance d'argiles (de type 2:1). Ces types de sols, dénommés comme non-allophanique, se développent lorsque la matière organique est abondante dans un environnement acide ( $\text{pH} < 5$ ). Dans cette gamme de pH, les acides organiques sont principalement donneur de protons, ce qui a pour effet de baisser de pH ainsi que de complexer l'aluminium via la formation de complexes humiques (Shoji et Fujiwara, 1984; Shoji, 1985; Ugolini et Dahlgren, 2002). La complexation de l'aluminium augmente de fait l'activité de la silice dans les eaux qui percolent. La silice amorphe a été identifiée dans les sols développés sur des cendres volcaniques. La concentration en silice amorphe est supérieure dans les couches supérieures de sol jeune (inférieur à 500 ans). Les sols plus vieux (supérieur à 6000 ans) possèdent généralement moins de silice amorphe (Shoji et Masui, 1971). Un climat prodiguant des précipitations importantes augmentent également la possibilité d'opale dans les sols (Shoji et al., 1993). Ceci est cohérent avec les études paléoécologiques faites dans l'est africain (notamment à Chilga, à 150 km à l'est de Wegel Tena), qui montrent un climat de forêt tropical dans la région à l'Oligocène (Jacobs et al., 2005; Currano et al., 2011; Abbate et al., 2014).

Les analyses isotopiques de l'oxygène dans les opales indiquent un processus de basse température. Qualitativement, leurs compositions isotopiques sont cohérentes avec de la silice issue de l'altération continentale analysée dans des études antérieures (Henderson et al., 1971; Murata et al., 1977; Pisciotto, 1981). Quantitativement, leurs températures de formation estimées sont cohérentes avec la température de sub-surface.

Toutefois, il est difficile d'avoir une estimation de la profondeur de précipitation de l'opale. La température de formation couvre une gamme trop large pour contraindre la profondeur de précipitation.

La précipitation de l'opale se fait par variation des conditions physico-chimiques. Il est nécessaire d'atteindre une sursaturation en silice. La mise en place du dépôt volcanique au-dessus peut stopper le processus de pédogenèse ainsi que la percolation d'eau. Le fluide riche en silice perd par conséquent sa principale source d'eau et se déshydrate lentement. Cette déshydratation provoque une sursaturation en silice provoquant la précipitation de l'opale. Les températures de formation estimées indiquent que la précipitation se fait à basse température. Ceci implique que soit la température du dépôt est faible, soit que ce n'est pas le dépôt de la couche directement sus-jacente qui provoque la précipitation, mais le dépôt de roche encore au-dessus.

#### d) Processus répétitif

Le processus de précipitation d'opale s'est répété dans le temps. En effet, dans divers gisements, plusieurs lentilles riches en opales se superposent. Parfois, ces lentilles sont séparées par des ignimbrites massives (donc, dans lesquelles l'infiltration d'eau est difficile, par exemple à Dima ou Nech Gedel). Le processus d'opalisation est donc répétitif. Cette hypothèse est également cohérente avec les opales qui présentent des stratifications. Les cavités se remplissant parfois à plusieurs reprises en fonction de l'apport en fluide. En effet, le dépôt de cendre mal consolidée peut provoquer un arrêt temporaire de l'apport de fluide. Quand l'altération de la couche venant de se déposer commence, un second apport de fluide dans des conditions différentes peut provoquer une variation de conditions engendrant la stratification des opales.

## 5°) Tirtriya : un cas particulier

## a) Description du site

Sur le chemin menant au gisement d'Alehuwat, sur l'éperon où se trouve l'église de Tirtriya Giorgis, la mine d'opale de Tirtriya a été exploitée pendant un court moment. L'arrêt de cette exploitation est dû à un effondrement (provoquant la mort de plusieurs personnes) ainsi qu'à la proximité de l'église qui sacralise la zone. La mine de Tirtriya, se trouve aux coordonnées 11°36'29.7'' N, 39°13'51.2'' E à une altitude de 2926 m (très proche du sommet du plateau).

Dans cette zone, une couche consolidée discontinue est surmontée de la strate opalifère. Celle-ci est séparée de la strate supérieure par une surface d'érosion (Figure III-61).

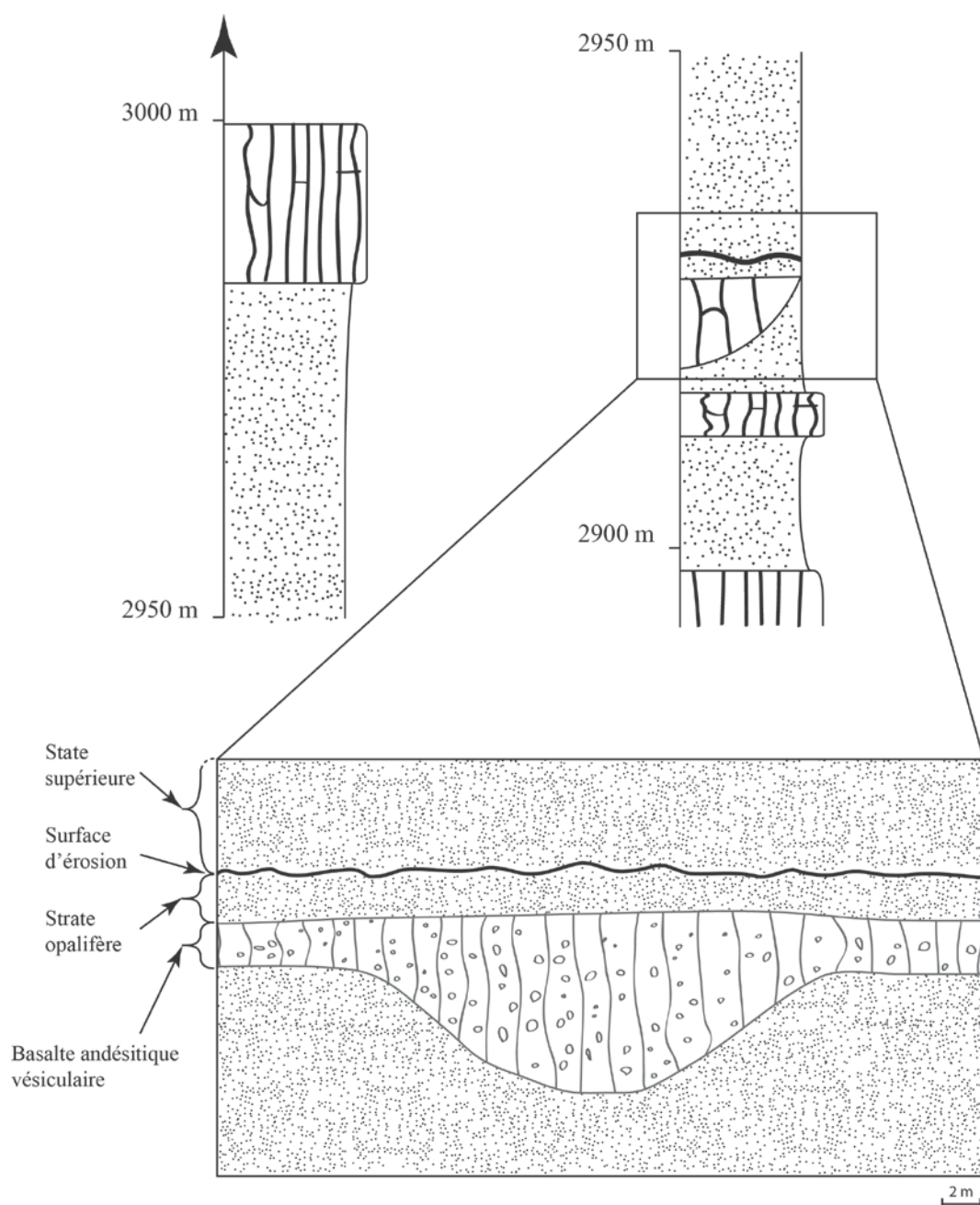


Figure III-61 : Colonne lithostratigraphique de la partie supérieure du plateau où se trouve la mine de Tirtrya (en haut). En bas, coupe schématique de la situation de la zone de Tirtrya.

*i ) Strate supérieure*

La strate supérieure est un tuf fin mal consolidé qui ne présente pas de trace d'altération. Au MOLP, ce tuf possède une texture vitroclastique avec quelques rares microcristaux de feldspath alcalin (plus rarement plagioclase) infra-millimétriques sub-automorphe à xénomorphe, ainsi que des fragments de ponce millimétrique. Ces fragments de ponce montrent deux structures différentes ; soit ils sont vésiculaires, soit fibreux (Figure III-62).

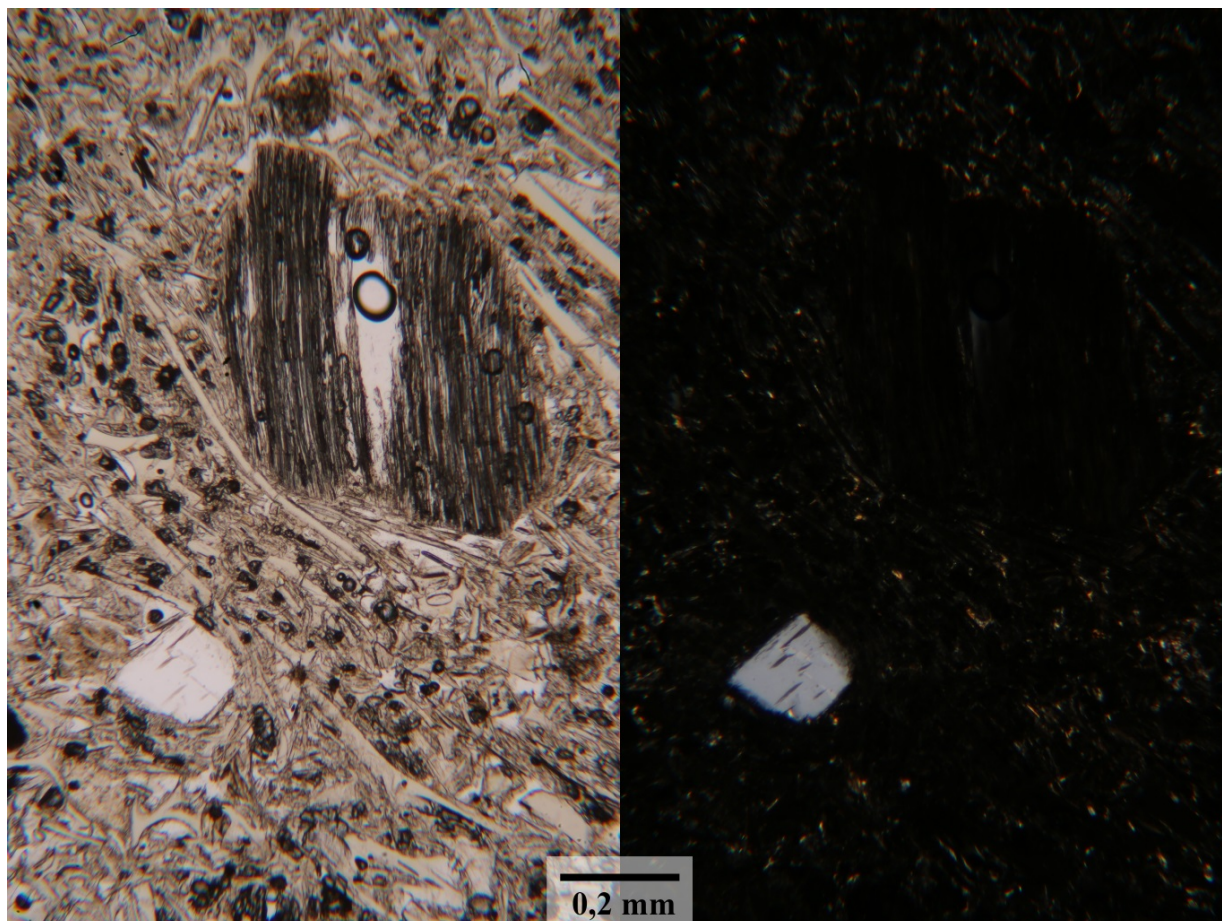


Figure III-62 : Observations au MOLP (LPNA à gauche, LPA à droite) de la strate supérieure. L'arache montre des microcristaux de feldspath alcalin et des fragments de ponce (fibreux ici).

*ii ) Strate opalifère*

La strate opalifère est composée de tuf altéré avec une texture grumeleuse ainsi que des traces d'oxydation. Elle montre une texture granuleuse au MOLP. Les grains sont de taille infra à sub-millimétriques avec une surface riche en minéraux bruns en feuillet polarisant au 3<sup>ème</sup> ordre, vraisemblablement des smectites (Figure III-63). Ces smectites forment des indices importants d'illuviation. Cette roche peut être nommée pélite volcanique épictastique. Quelques rares cristaux de quartz et feldspath sont présents dans cette roche. L'opale se présente entre les grains, associée aux traces d'illuviation (Figure III-63).



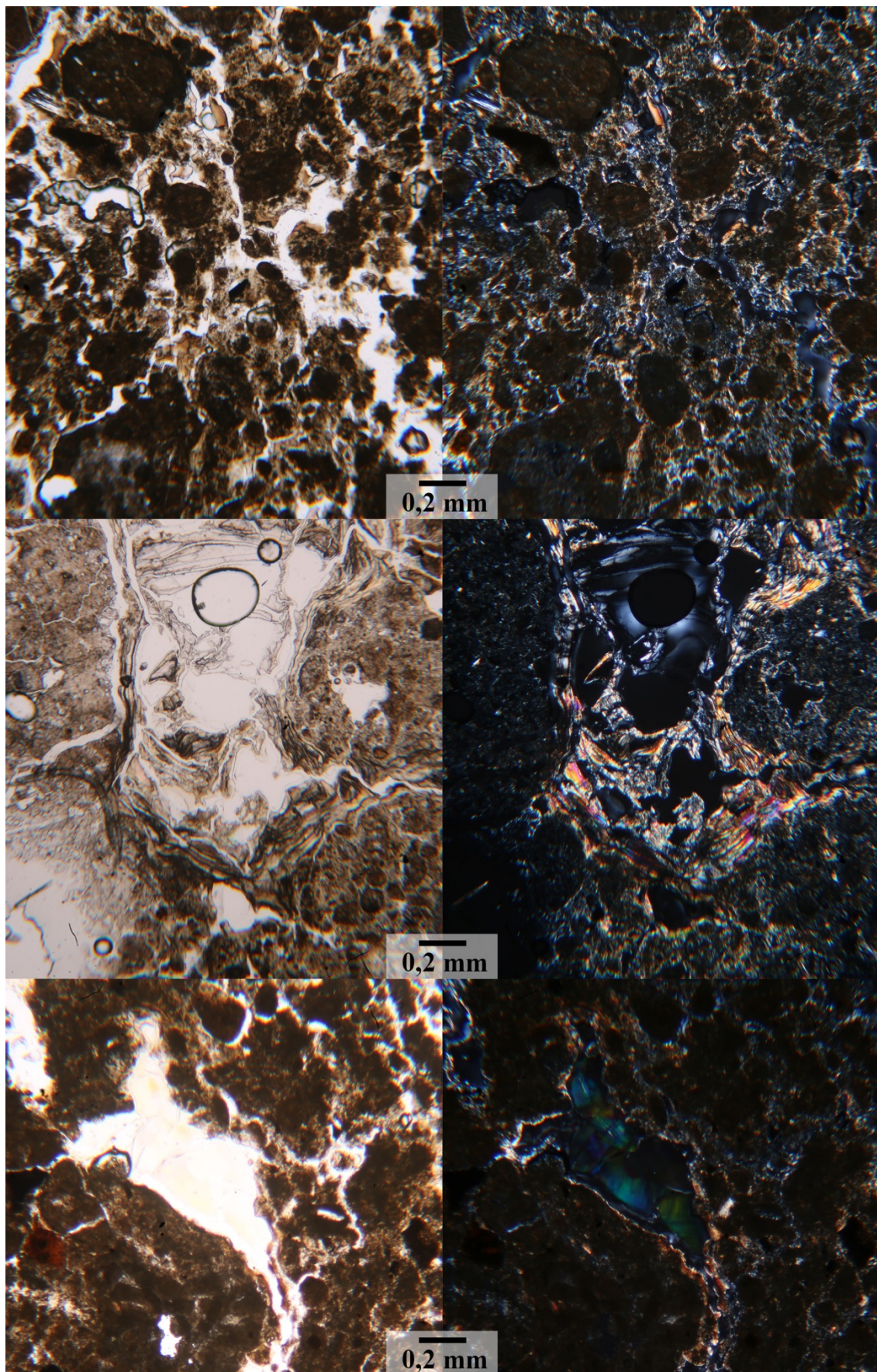


Figure III-63 : Observations au MOLP (LPNA à gauche, LPA à droite) de la strate opalifère. En haut, la structure granuleuse est composée de grains infra-millimétriques. Au milieu, la roche présente une grande quantité de smectites illuviales. En bas, l'opale se présente dans les cavités, souvent associée aux smectites illuviales.



iii ) *Basalte andésitique vésiculaire*

Le basalte andésitique vésiculaire possède une structure prismatique (colonnaire) qui remplit des formes de vallées s'étendant latéralement sur quelques dizaines de mètres. Les vésicules sont de taille millimétrique à centimétrique. Environ 10% des vésicules sont remplies de silice (opale et calcédoine). Certaines vésicules possèdent un tapissage brun ou vert. Le tapissage brun des vésicules possède une signature Raman caractéristique de la ferrisurite (smectite). Le tapissage vert, dont le signal Raman n'a pu être acquis, possède une structure fibreuse. Dans quelques-unes de ces vésicules, des cristaux incolores en forme d'icositétraèdre trapézoïdal\* forment des sphères (Figure III-64). Le signal Raman de ces cristaux montre que c'est de l'analcime.

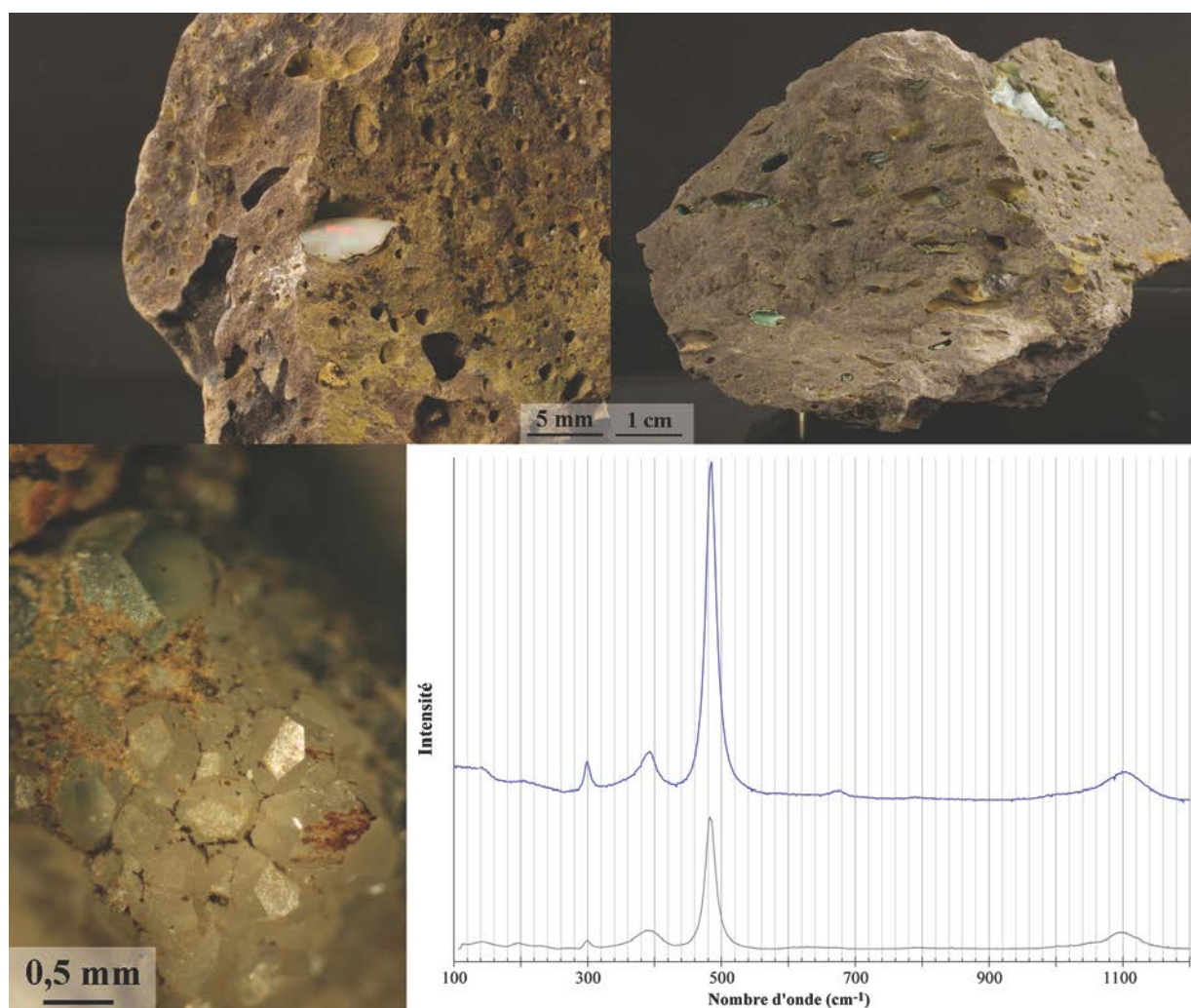


Figure III-64 : Observations des vésicules dans le basalte. En haut à gauche, remplissage partiel en opale noble. En haut à droite, tapissages vert et brun de vésicules de la roche. En bas ; à gauche, amas de cristaux incolores automorphes dont le spectre est présenté en bleu à droite. Le spectre gris est un spectre de référence d'analcime issu du RRUFF (ref : R040128).

\* Solide à 24 faces en cerf-volant (quadrilatère à diagonales perpendiculaires, dont l'une fait office d'axe de symétrie et l'autre sépare deux triangles isocèles), composé de 26 sommets de degré 3 et 4. Cette forme est aussi appelé leucitoèdre en minéralogie, en référence à la leucite.

Sous MOLP, cette roche possède une texture microlitique composée à 75% de plagioclases inframillimétriques et quelques rares microcristaux de clinopyroxène infra- à submillimétriques. Ce basalte andésitique possède, dans sa matrice, des minéraux fibreux jaune en LPNA et cryptocristallins en LPA (composant 20 % de la matrice). Des minéraux opaques composent le reste de la matrice (Figure III-65). Ces minéraux semblent remplacer le verre.

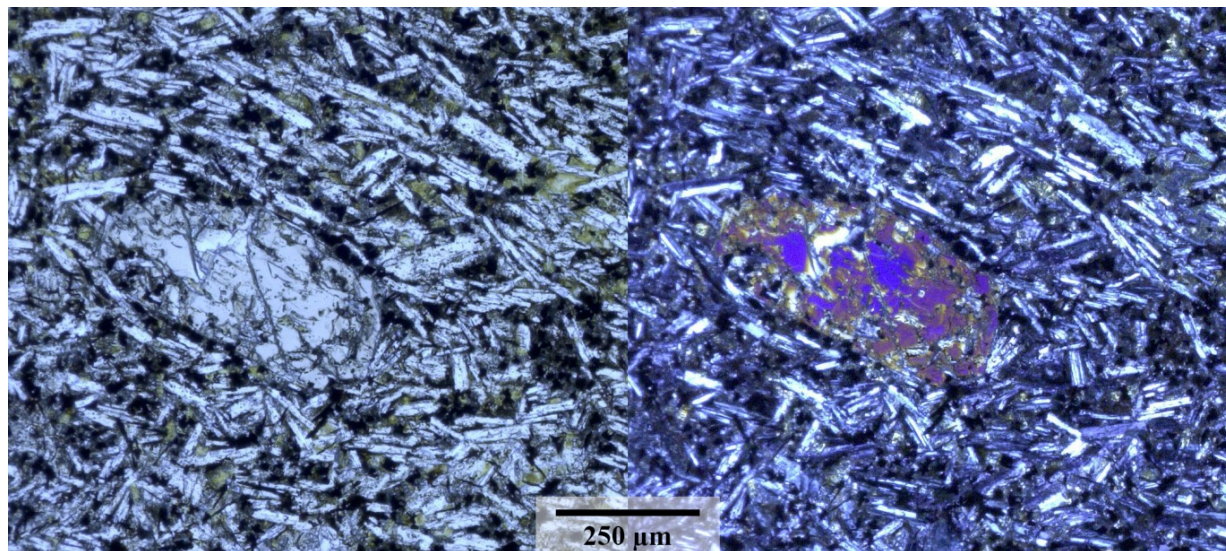


Figure III-65 : Observations au MOLP (LPNA à gauche, LPA à droite) du basalte. Les rares microcristaux de clinopyroxènes sont dans une matrice de plagioclases et de minéraux jaune fibreux.

Au MOLP, toutes les vésicules observées possèdent un liseré de ces minéraux fibreux brun à jaune, ainsi qu'un liseré incolore et isotrope de silice. Ce liseré est parfois décollé de la paroi et est inclus dans la silice qui remplit la vésicule.

Les silices dans les vésicules se présentent sous formes de gerbes fibroradiées de calcédoine, de microcristaux de quartz et dépôts de billes de silice micrométriques (opale-CT au Raman). Une grande majorité des vésicules possèdent une stratification (Figure III-66). Toutes les stratifications sont parallèles entre elles. En général, la stratification commence par un dépôt de billes de silice micrométriques, suivi par une ou plusieurs couches de calcédoine fibreuse, parfois associées à des gerbes fibroradiées. Une couche composée d'agrégat de cristaux de quartz (micrométrique à millimétrique) peut aussi être présente. Parfois, les fibres de calcédoine qui recouvrent les bords des vésicules se rejoignent au centre de celle-ci et donnent des limites franches (quelque fois en forme de de demi-sablier).

Les opales, quand elles ne sont pas associées à une stratification en calcédoine (et/ou micro-quartz), ne sont jamais associées à ces tapissages verts ou bruns des vésicules de la roche. Ces opales montrent généralement des jeux de couleur.



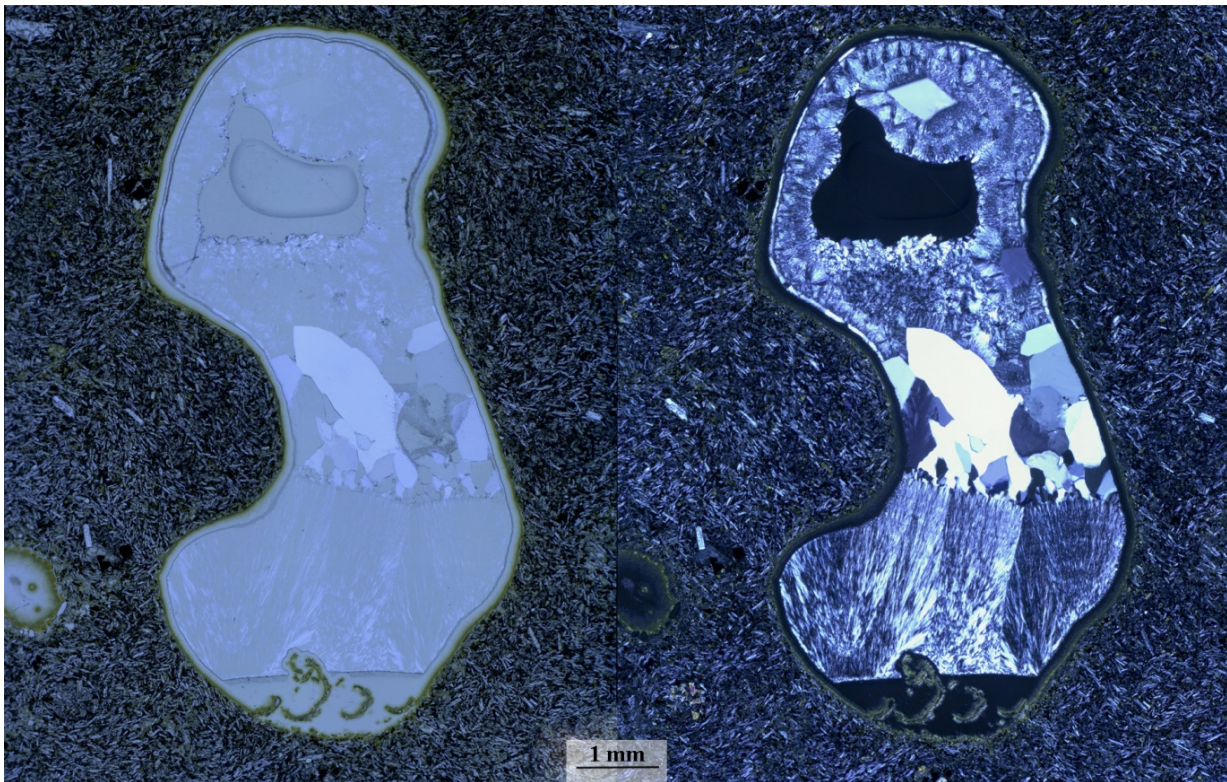


Figure III-66 : Microphotographies au MOLP d'une vésicule remplie de silice dans le basalte de la zone Tirtriya (à gauche en LPNA, à droite en LPA). Une stratification est visible. En bas, une zone isotrope (composée de billes de silice à plus fort grossissement), une zone de fibres de silice suivie d'un agrégat de cristaux de quartz. Ensuite, une autre zone de silice fibreuse, parfois fibro-radiée. Il faut également noter le liseré brun à jaune qui recouvre toute la vésicule, dont des lambeaux décollés sont visibles dans le dépôt de bille de silice.

## b) Géochimie

Un seul échantillon de la zone de Tirtrya a été analysé (dans les mêmes conditions que les autres opales analysées ; section II-3°-a de ce chapitre). Cet échantillon est blanc translucide et possède des jeux de couleur. Il provient du basalte andésitique et il a été trouvé dans une vésicule ne présentant pas de tapissage brun ou vert.

L'échantillon analysé (205a), montre des concentrations en aluminium (2160,8 ppm), calcium (1020,2 ppm) et sodium (522,9 ppm) plus basses que tous les autres échantillons de Wegel Tena (concentrations comparées en Tableau 7). Cependant, il possède des concentrations en manganèse (124,4 ppm), fer (1413,3 ppm), plomb (10,81 ppm) plus élevées. C'est également l'échantillon qui possède la concentration en silice la plus importante (96,3 % poids d'oxyde). Dans une grande majorité des éléments, l'opale de Tirtrya montre une concentration intermédiaire entre le groupe de 5 opales de Wegel Tena et les opales 92 et 109 (qui possèdent les concentrations les plus élevées).

## i) Corrélations

Dans les opales, les diverses corrélations trouvées dans les opales ont été confrontées à nos données précédemment présentées (section II-3°-a de ce chapitre). L'analyse de l'opale de Tirtrya permet également de vérifier ces corrélations.

Dans la corrélation des cations monovalents et divalents ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Ba}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) en fonction des cations trivalents ( $\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ ) démontré par Gaillou et al. (2008b), l'opale de Tirtrya se détache de la tendance des autres opales de Wegel Tena. Elle possède des concentrations en cations équivalents aux autres opales analysées dans les études précédentes, suivant ainsi la tendance générale (Figure III-67). Cependant, elle est exceptionnellement basse par rapport aux autres opales de Wegel Tena.

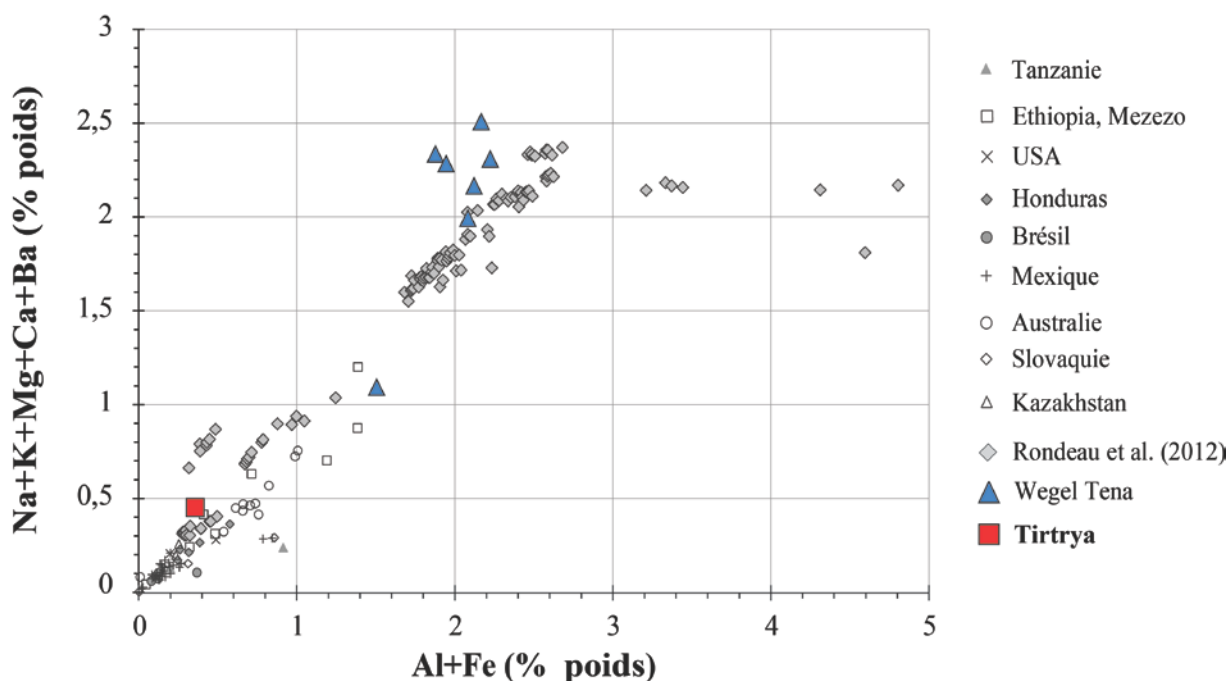


Figure III-67 : Somme des cations divalents et monovalents ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Ba}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) en fonction de la somme des cations trivalents ( $\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ ) de l'échantillon de Tirtrya, avec les autres échantillons (en bleu) ainsi que les analyses des opales de Tsehay Mewcha (Rondeau et al., 2012) et d'autres échantillons provenant de diverses localités (Gaillou et al., 2008b).



Mine	Koke Wena			Gelbate		Minch		Tirtriya	
Element ( <i>D.l</i> ) ppm	86	87	92	103	109	134	149	205a Valeur	$\sigma$
SiO <sub>2</sub> %	88,1	88,9	89,1	83,9	87	89,4	84,1	96,3	0,26
Na (111,4)	8337	8347	3780	1172	2479	8497	7333	522,9	75
Mg (2,39)	36	14	1510	333	3383	53	43	1173,5	127
Al (35,8)	21176	20809	18567	15041	20793	22207	19423	2160,8	95
K	8402	7642	9113	4023	8242	8664	9185	1664	0,006
Ca (47,2)	4769	3836	7223	5300	8781	5779	6174	1020,2	83
Sc (0,4)	0,51	0,78	8,58	0,51	4,68	0,61	0,54	13,2	1,30
Ti (1,84)	2,02	7,06	248	5,04	1842	19	187	187,2	15,74
V (0,13)	0,15	0,46	1,51	0,45	4,84	0,16	0,56	2,72	0,42
Mn (0,4)	1,07	1,54	39	15	82	2,03	2,19	124,4	6,17
Fe (7,8)	47	24	204	22	885	36	37	1413,3	179
Zn (0,81)	0,80	3,58	36	2,86	24	3,52	1,34	14,1	3,52
Ga (0,52)	1,52	1,21	3,49	1,15	6,48	1,58	1,53	13,2	1,46
Rb (0,11)	47	44	n.m.	26	n.m.	47	45	n.m.	
Sr (0,97)	52	44	490	47	579	42	45	56,9	3,02
Y (0,02)	0,09	0,11	9,27	2,74	20	0,30	0,80	0,3	0,060
Zr (0,15)	216	287	4103	350	1780	136	142	170,5	10
Nb (0,01)	3,08	4,30	53	6,16	169	4,64	11	4,01	0,29
Ba (0,07)	98	72	1720	82	2182	76	84	135,9	7,91
La (0,005)	0,01	0,07	8,31	0,16	23	0,17	0,50	0,34	0,049
Ce (0,007)	0,01	0,11	21	0,09	49	0,44	1,28	0,64	0,070
Pr (0,004)	0,01	0,03	2,34	0,03	5,21	0,05	0,15	0,16	0,028
Nd (0,046)	n.d.	0,08	8,58	0,15	22	0,19	0,56	0,27	0,092
Sm (0,037)	0,03	0,06	1,94	0,06	5,43	0,06	0,17	0,11	0,056
Eu (0,01)	n.d.	0,02	0,47	0,02	1,48	0,04	0,07	0,13	0,037
Gd (0,028)	0,02	0,04	1,57	0,14	4,31	0,06	0,15	0,17	0,060
Tb (0,004)	0,00	0,01	0,28	0,03	0,77	0,01	0,04	0,08	0,021
Dy (0,025)	0,02	0,04	1,72	0,26	5,16	0,06	0,17	0,13	0,049
Ho (0,004)	0,00	0,01	0,32	0,07	0,98	0,01	0,05	0,08	0,021
Er (0,019)	0,02	0,03	0,90	0,23	2,76	0,04	0,12	0,12	0,036
Tm (0,004)	0,01	0,01	0,14	0,04	0,38	0,01	0,03	0,06	0,018
Yb (0,031)	0,03	0,03	1,03	0,28	2,50	0,05	0,11	0,14	0,057
Lu (0,005)	0,01	0,02	0,16	0,04	0,30	0,01	0,03	0,06	0,019
Pb (0,036)	0,07	0,10	1,98	0,04	9,17	1,09	0,65	10,81	0,86
Th (0,018)	0,01	0,04	1,23	0,02	19,96	0,04	0,19	0,19	0,044
U (0,017)	0,21	0,55	5,07	0,66	7,66	0,46	1,13	2,84	0,25

Tableau 7 : Tableau de données géochimiques avec les données des autres mines de Wegel Tena, et en plus, les données de Tirtriya. Seules les concentrations de SiO<sub>2</sub> et K ont été obtenues par microsonde.

*D.l* = limite de détection ;  $\sigma$  = erreur statistique ; n.m. = non-mesuré ; n.d. = non détecté.

L'opale de Tirtrya montre la corrélation définie par les échantillons de Wegel Tena et Tsehay Mewcha pour de nombreuses paires d'éléments (Ba-Sr, Ba-Ca, Al-Ca, Al-Si, Ca-Si ; Figure III-68). Cet échantillon se décale des tendances définies pour les paires d'éléments K-Sr, Ca-Sr, U-Sr, K-Si (exemple Figure III-69) montrant ainsi un enrichissement en K et U et un appauvrissement en Ca.

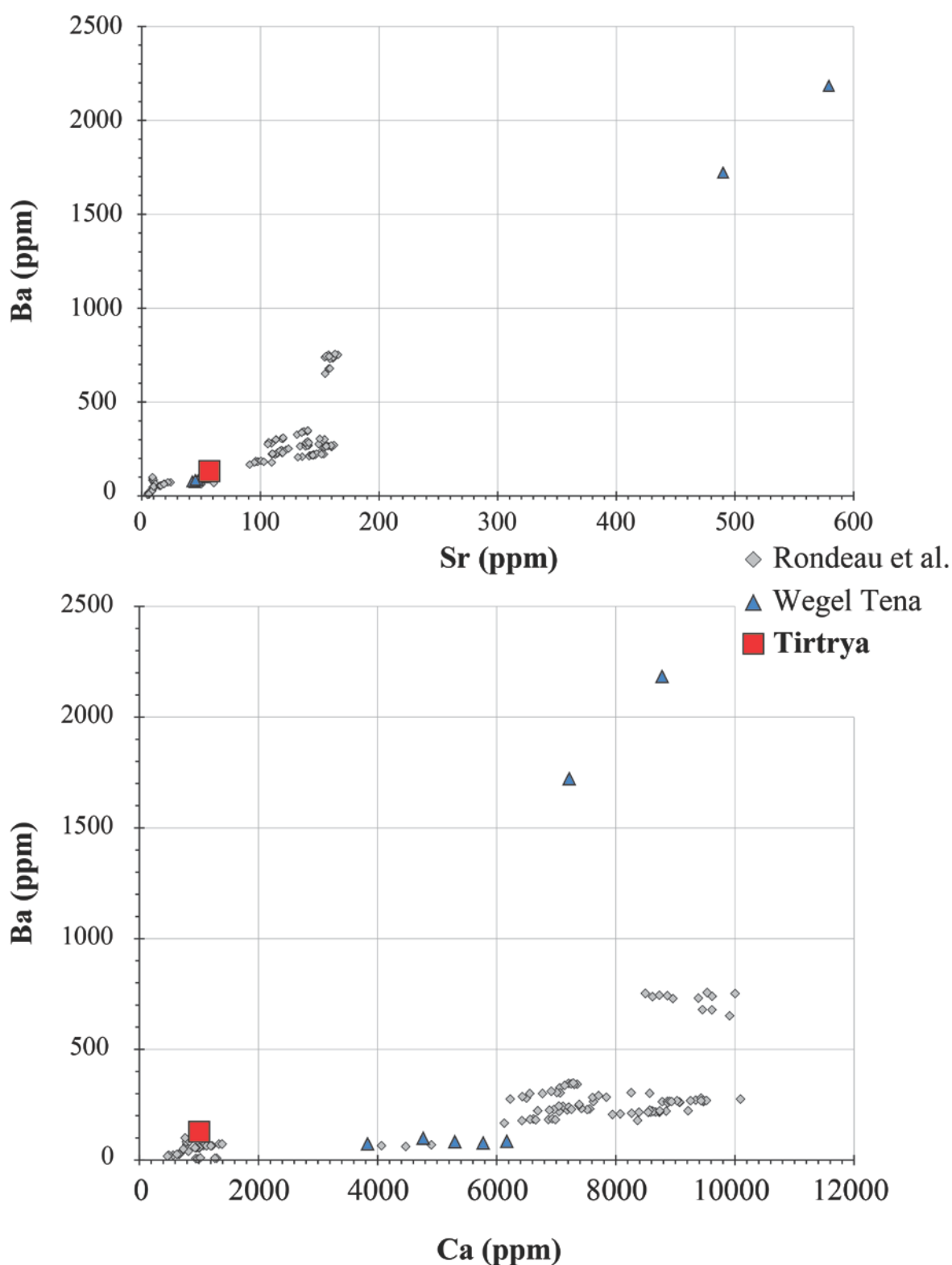


Figure III-68 : Corrélations des analyses de l'opale de Tirtrya avec tous les échantillons étudiés (en plus de ceux de Rondeau et al. 2012). La corrélation trouvée pour Tsehay Mewcha avec la paire Ba-Sr est respectée par l'opale de Tirtrya.

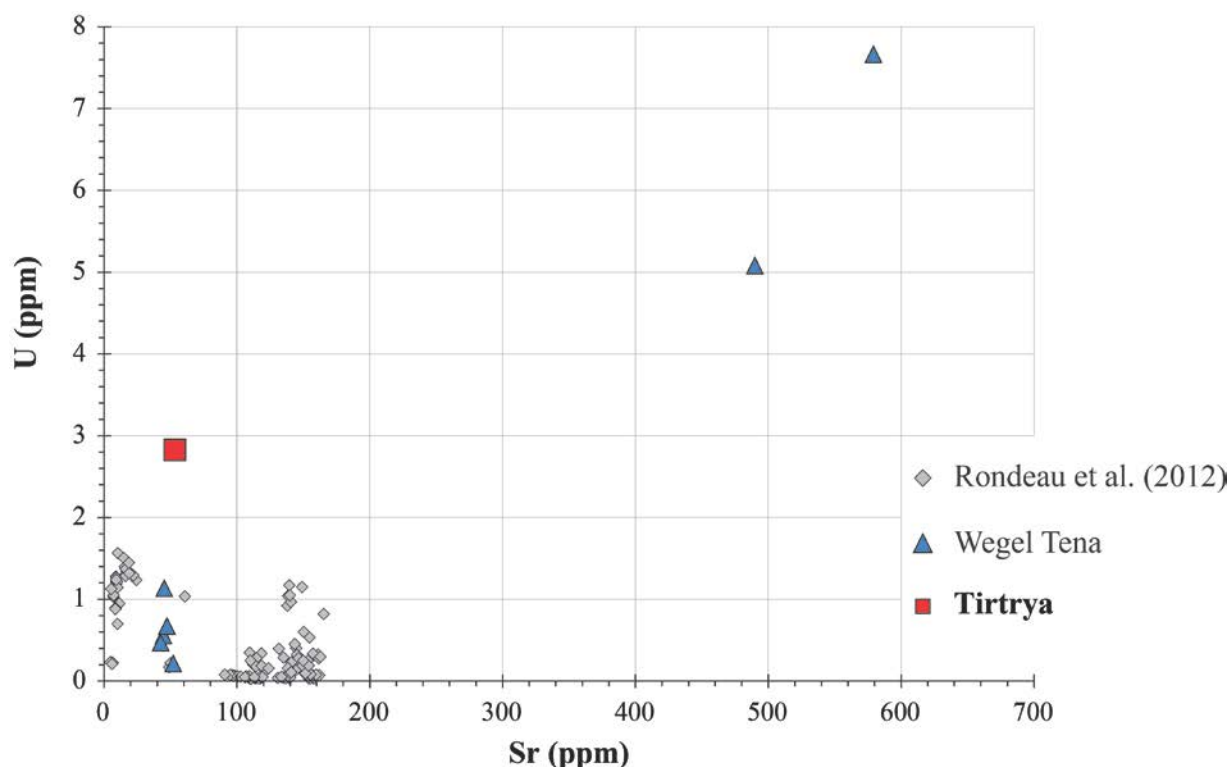


Figure III-69 : Corrélation entre U et Sr trouvée pour les échantillons de Tsehay Mewcha (Rondeau et al., 2012) ainsi que nos échantillons. L'opale de Tirtrya possède une forte concentration en U par rapport à sa concentration en Sr.

L'opale de Tirtrya montre les tendances en Ba et Sr (imputés à l'altération de feldspath alcalin, Rondeau et al. 2012) et également un enrichissement en K et U. Cependant, le basalte andésitique ne présente pas de cristaux de feldspath alcalin. Cette tendance suggère que les opales nobles trouvées dans les vésicules sans tapissage ne proviennent pas du basalte andésitique.

### c) Une histoire particulière

La zone de Tirtrya présente des caractéristiques pétrologiques différentes des autres gisements visités. Premièrement, les opales observées se trouvent indifféremment dans un tuf fin fortement altéré (formant la strate opalifère qui a été exploitée) ou dans les vésicules d'un basalte andésitique.

La strate opalifère présente les caractéristiques des opales pédogénétiques trouvées dans le reste des mines de Wegel Tena. En effet, elle présente une structure granuleuse et des argiles illuviales caractéristiques d'un processus pédogénétique. Ceci concorde avec les premières observations de Rondeau, Chauviré et al. (2013), disponible en annexe (Annexe-II).

Dans les vésicules du basalte andésitique, des opales sont également présentes. L'opale se présente soit en association avec une stratification d'autre polymorphe de silice (calcédoine et micro-quartz) et un tapissage vert ou brun, soit remplissant des vésicules sans tapissage.

En effet, certaines vésicules du basalte sont recouvertes d'une mince couche verte à brune à structure fibreuse puis d'une seconde couche fine de silice amorphe. Ces pellicules, recouvrant l'intégralité des vésicules, sont probablement associées au premier stade d'altération post-volcanique (Flörke et al., 1982; Proust et Fontaine, 2007). Ce basalte ne possède presque plus de verre, qui a été altéré en minéraux jaune à brun semblables à ceux observés en périphérie des vésicules. L'origine de cette altération est probablement associée aux fluides contenus dans le magma ou intégrés à celui-ci durant sa mise en place. La formation de la stratification composée de différentes variétés de silice est certainement associée à ce processus.

Des opales (souvent nobles) sont également trouvées dans des vésicules de ce basalte. Cependant, elles ne sont jamais associées à une bordure fibreuse de minéraux d'altération. Ces opales ont les mêmes caractéristiques macroscopiques que celles observées dans la strate opalifère. Géochimiquement, la signature est proche des autres opales de Wegel Tena. Cependant, quelques éléments possèdent des signatures sortant de la tendance. L'opale analysée montre une concentration en cations (Ca, K, Al, Na) exceptionnellement basse par rapport aux autres opales de Wegel Tena. En revanche, le Sr, Zr, Mg, Ba, et U possèdent des concentrations comprises dans la gamme définie par les opales de Wegel Tena. L'altération du tuf immédiatement supérieur au basalte andésitique, défini comme la strate opalifère, et la création de fluide riche en silice par ce processus, a probablement percolé dans le basalte pour précipiter dans ces vésicules (comme proposé dans Rondeau et al., 2013 ; voir Figure III-70). La percolation de l'eau, riche en éléments issus de l'altération du tuf, peut impliquer une évolution de la chimie des fluides.

La zone de Tirtriya est une zone plus complexe qui associe un basalte et un tuf altéré. Les opales se trouvent dans les deux types de roche. Plusieurs types de silices sont trouvés dans les vésicules du basalte. Les vésicules remplies avec une stratification en différents types de silice (opales, calcédoine et microcristaux de quartz) sont toujours associés à une couche de minéraux d'altération tandis que les opales précieuses ne présentent pas cette pellicule. Plusieurs processus de remplissage en silice ont donc opéré dans cette zone. Une première est vraisemblablement associée à l'altération du basalte par des fluides du magma ou intégrés à celui-ci durant sa mise en place. Cette étape donne naissance aux vésicules avec une stratification en silice de différents types. Une seconde étape, associée à l'altération du tuf sus-jacent provoque la précipitation des opales (généralement noble).

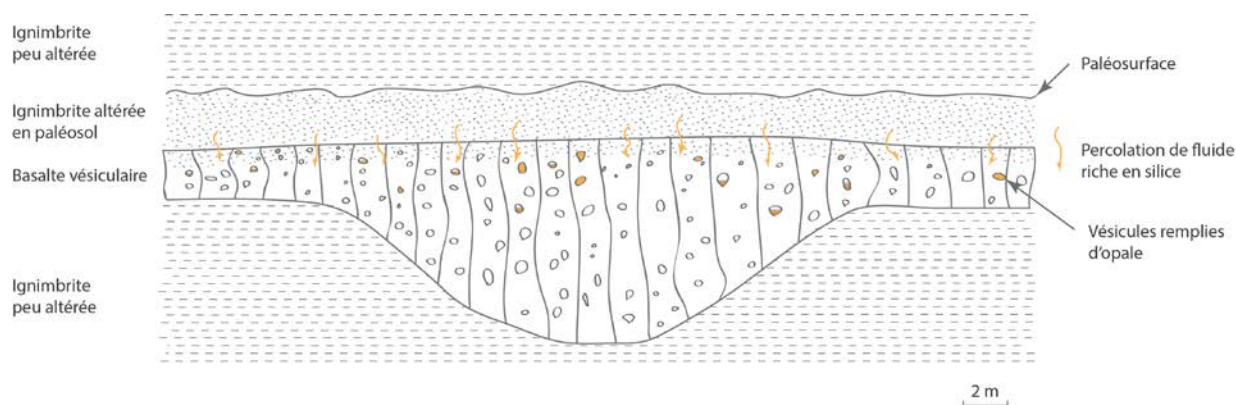


Figure III-70 : Modèle de création des opales nobles trouvées dans les vésicules du basalte (Rondeau, Chauviré et al. 2013, disponible en annexe).

Ce gisement, d'abord décrit brièvement par (Rondeau, Chauviré et al. 2013, disponible en annexe) puis plus précisément ici, ouvre sur la reconsidération de certains gisements d'opale contenu dans des basaltes. En effet, les opales à encaissant basaltique sont souvent interprétées comme issues de l'altération de ce basalte. Or, ici, le contexte montre que l'opale peut provenir de l'altération d'une couche siliceuse sus-jacente. Ces considérations sont reprises et développées dans le Chapitre Cinquième.

### III- Gîtologie de l'opale éthiopienne

#### 1°) Conclusion

Les données de terrain, associées aux données de laboratoire, ont montré que les opales d'Éthiopie provenaient de la pédogenèse de roches volcanoclastiques acide (rhyolite). Le dépôt de cendres constitue la mise en place de la strate qui contiendra les opales (Figure III-71). Durant leur refroidissement, les cavités contenant des fluides vont permettre la cristallisation de la chabazite (Figure III-72) et la silicification des végétaux enclavés dans ces cavités. Sujette aux assauts du climat, la roche va s'altérer et constituer un sol portant un écosystème (Figure III-73). La microstructure granuleuse et les argiles illuviales se créent durant ce processus de pédogenèse. Le système hydrographique va permettre le dépôt de roches conglomératiques, souvent en discordance avec le dépôt de ces roches. L'altération du verre volcanique et des feldspaths alcalins va libérer une quantité importante de silice. Les propriétés du sol, comme la présence de complexes humiques, vont permettre de séquestrer l'aluminium et d'éviter la précipitation d'allophane ou halloysite (consommatrice de silice). L'eau est ainsi fortement chargée en silice. Le dépôt d'une couche de cendre sus-jacente va isoler le sol et l'eau du sol, chargée des produits de l'altération (Figure III-74). Les argiles illuviales vont permettre de garder cette eau dans les cavités. L'évaporation lente de cette eau va initier la précipitation de l'opale dans la porosité et les cavités de la roche (Figure III-75).

La grande disparité de la présence des opales dans la roche montre que la circulation du fluide n'est pas homogène. En effet, il est possible de trouver, des opales et des espaces vides juxtaposés à quelques millimètres d'intervalle. Il est possible que ce soit juste la porosité effective de la roche qui est hétérogène, mais la présence des argiles peut également contraindre la circulation des fluides. L'illuviation des argiles permet de créer des pellicules imperméables tapissant les espaces. Ces tapissages permettent de contenir efficacement les fluides riches en silice. Le remplissage de ces cavités réoriente les fluides postérieurs. Plusieurs épisodes d'apport de fluide permettent d'expliquer le contraste trouvé entre deux opales juxtaposées.

Le dépôt des roches volcanoclastiques est généralement assez court, de l'ordre de quelques heures à quelques jours. L'intervalle entre chacun des dépôts d'ignimbrite a été estimé entre 100000 et 500000 ans (Baker et al., 1996). Ce temps est assez important pour qu'un sol et une végétation puisse prendre place. La création d'un sol peut prendre quelques siècles à plusieurs milliers d'années en fonction du climat. Les études paléoenvironnementales sur la région montrent qu'il existait un climat chaud et humide durant cette période (Jacobs et al., 2005; Currano et al., 2011; Abbate et al., 2014), suggérant ainsi une pédogenèse assez rapide. La précipitation d'opale (associée à la perte progressive de l'eau) peut prendre quelques jours à quelques années.

La présence de diverses couches opalifères sur certaines zones suggère que ce processus peut se répéter plusieurs fois à la verticale du même endroit. Il y a donc un contrôle paléotopographique fort sur la disposition des lentilles opalisées (qui constituent les mines). La lecture du terrain est entravée par divers événements tectoniques, principalement le bombement de l'Afar, postérieurs à l'opalisation. Les couches sont sujettes à des ondulations de grande longueur d'onde, perturbant la lecture paléotopographique.

Ce processus concorde avec les conclusions de Rondeau et al. (2012) sur les opales de Tsehay Mewcha. Le processus de précipitation d'opale est donc uniforme sur une grande partie du plateau. Le plateau, faisant au total 1600 km<sup>2</sup> de surface, peut donc contenir une quantité d'opale très importante, suggérant un fort potentiel économique pour cette région minière qui fait déjà partie des plus importantes au monde.



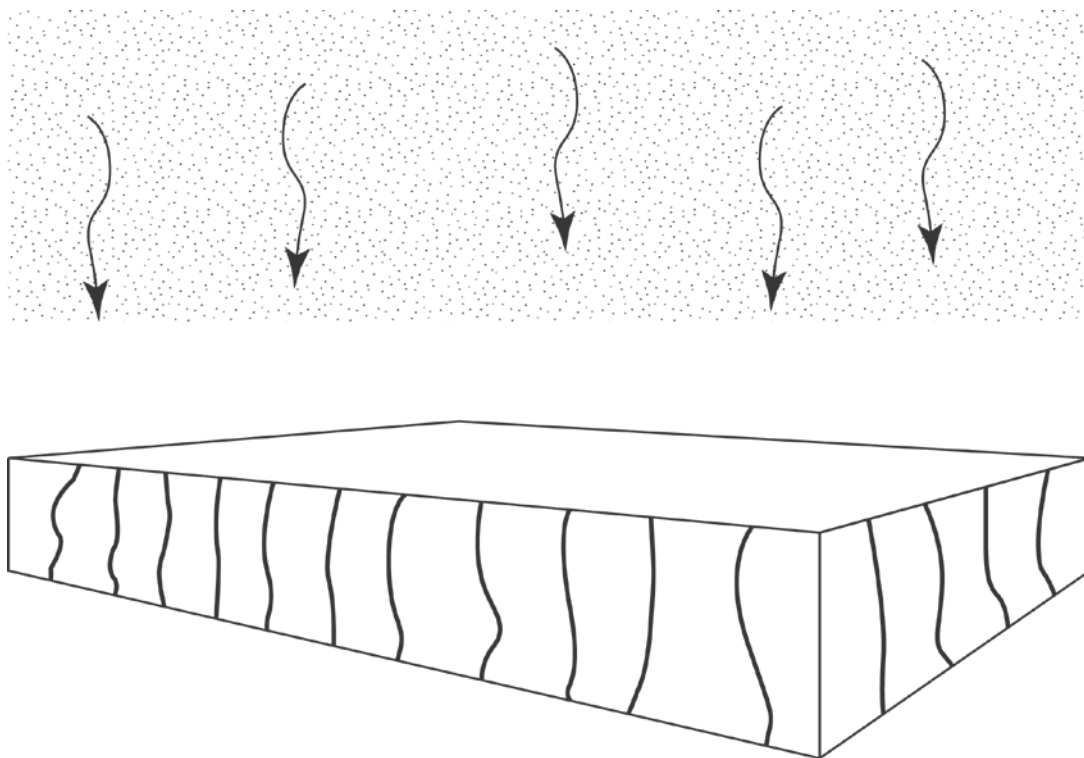


Figure III-71 : Dépôt de cendres qui vont constituer la strate opalifère.

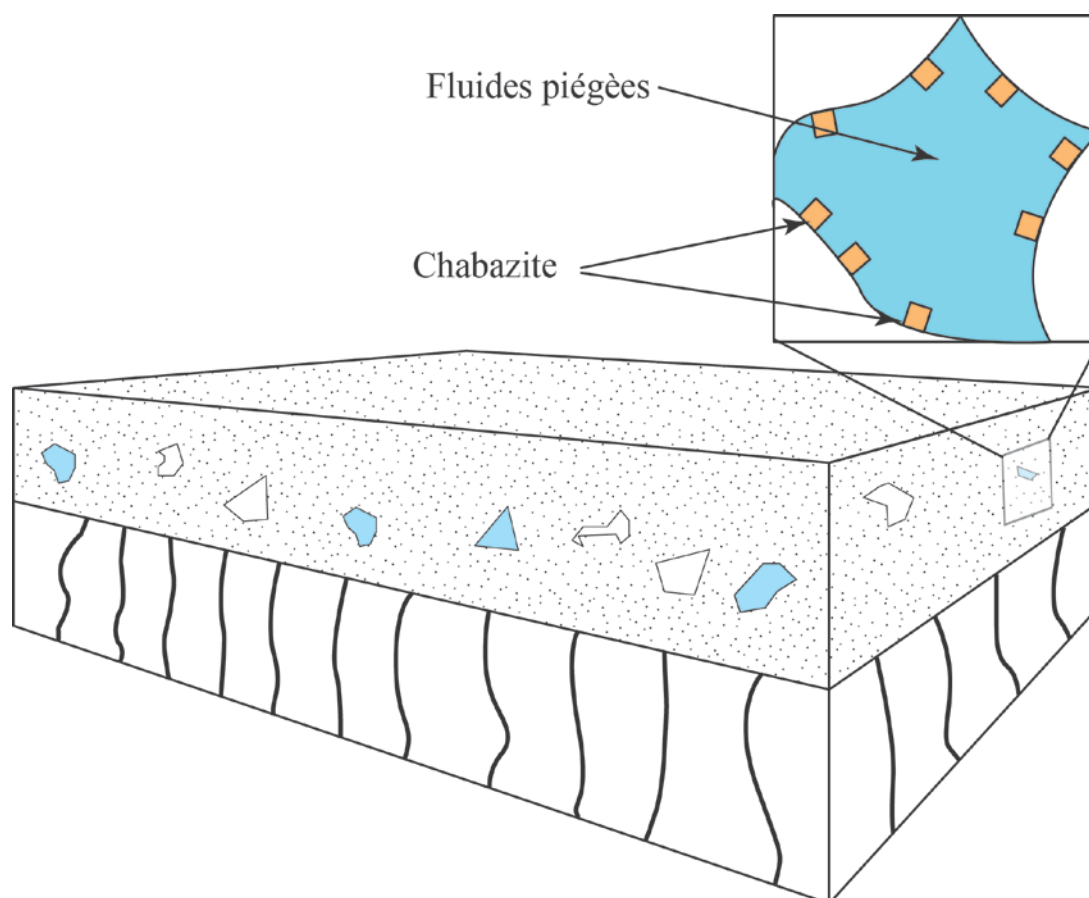


Figure III-72 : Refroidissement des cendres provoquant la cristallisation de la chabazite (et la silicification des végétaux, non représentée ici) dans les cavités avec des fluides piégés.

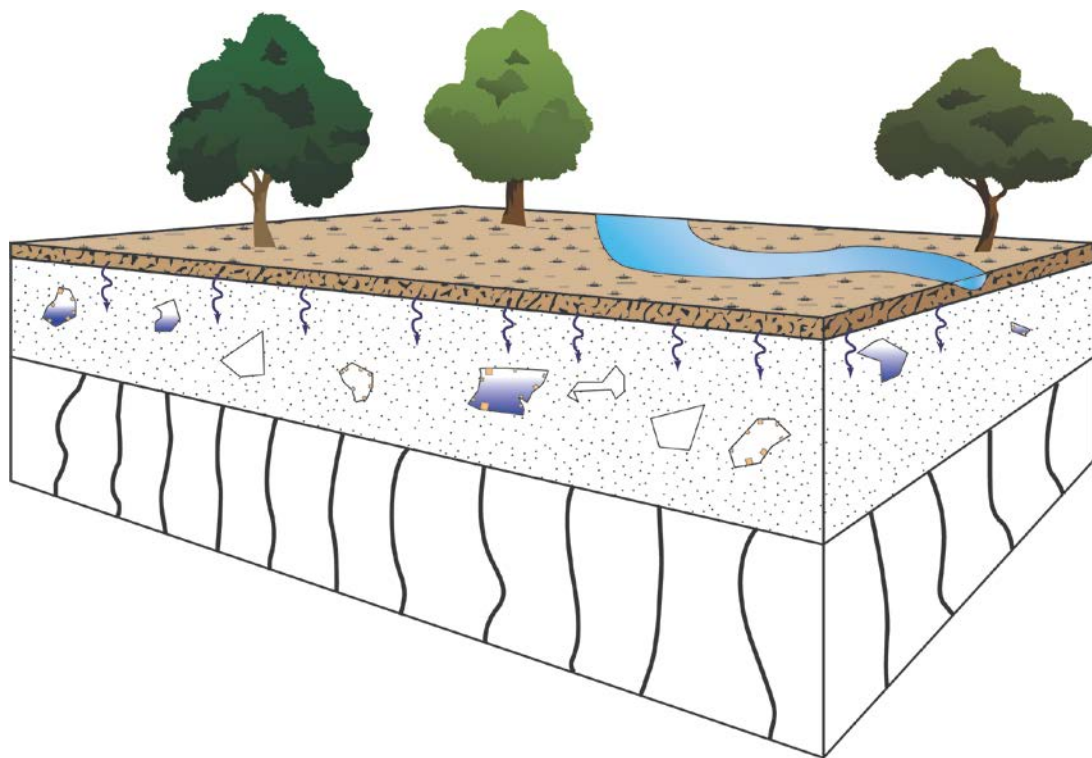


Figure III-73 : Pédogenèse, avec mise en place d'un écosystème et d'un système hydrographique actif. L'eau, riche en éléments provenant de l'altération de la roche, va percoler dans la roche et remplir la porosité et les cavités.

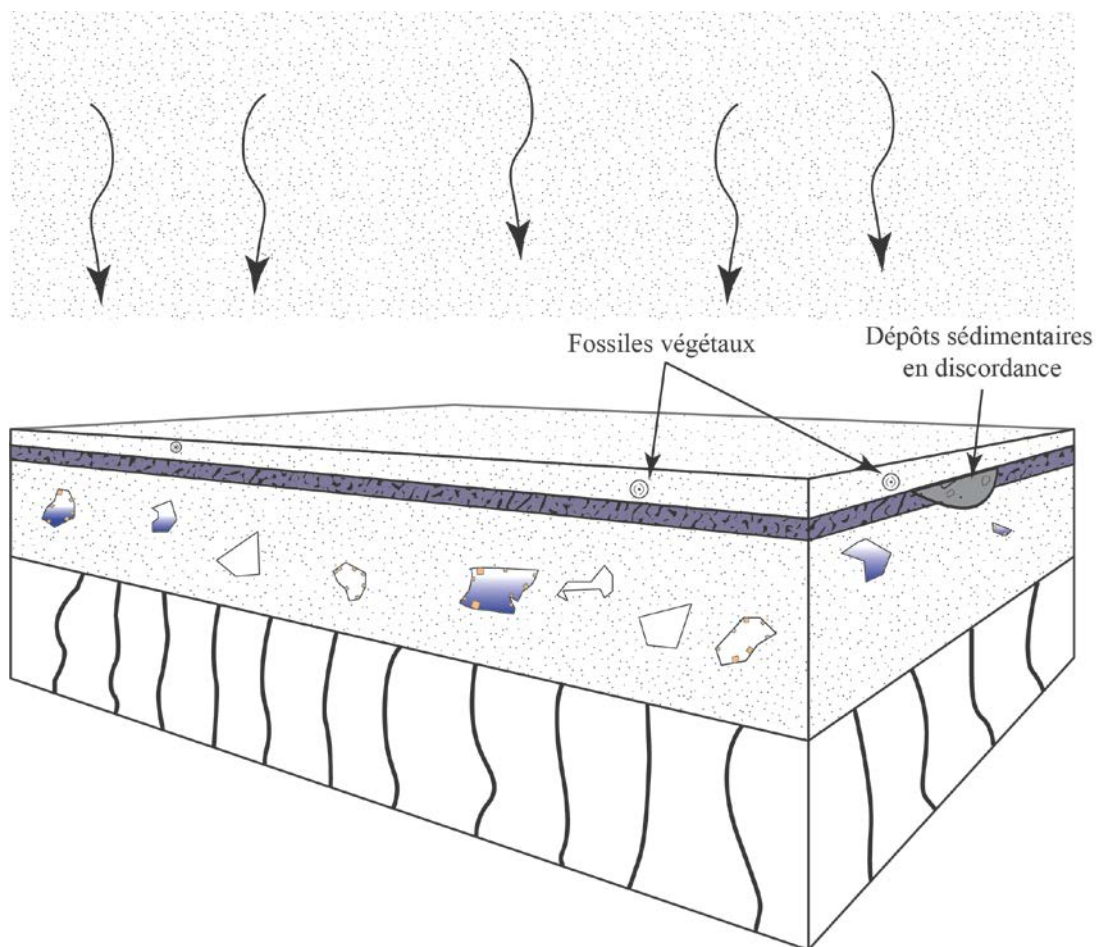


Figure III-74 : Dépôt de cendres sus-jacentes isolant l'eau du sol et des cavités. Ce dépôt va aussi recouvrir le système hydrographique laissant les roches conglomératiques.

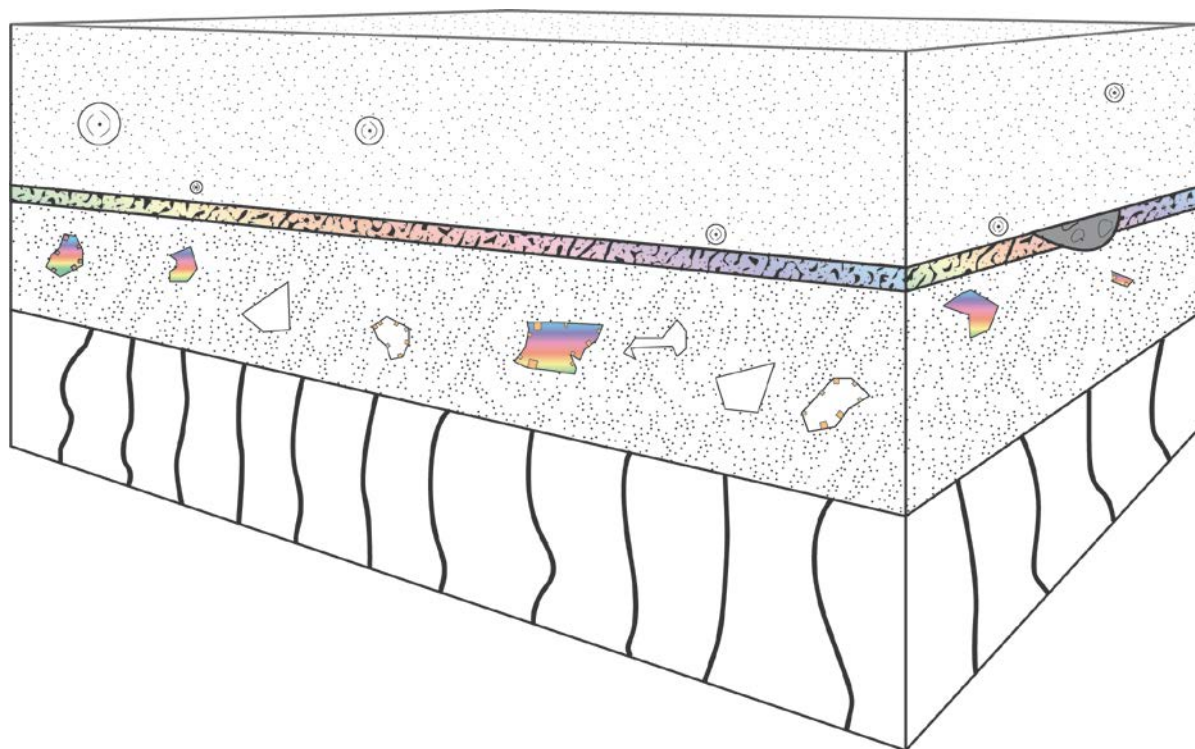


Figure III-75 : Le dépôt de cendre va empêcher l'eau de se renouveler. L'évaporation de l'eau va permettre la précipitation de l'opale.

## 2°) Perspectives

Ce travail répond à des questions mais en soulève d'autres. En effet, les indices de pédogenèse sont probants, pourquoi ce processus d'opalisation n'est-il pas plus fréquemment rencontré dans le monde ? En effet, sur Terre, il existe de nombreux dépôts de tuf ayant subi une altération météorique, mais ils ne possèdent que rarement d'aussi grande concentration d'opale gemme exploitable (excepté au Mexique où les opales proviennent de processus hydrothermaux). Quelle a été la condition clé pour permettre cette concentration en Éthiopie, mais pas dans les autres tufs ? Est-ce que le climat, astreignant le volume de précipitation ainsi que la vitesse d'altération, est un paramètre prépondérant ? Le parcours du fluide à travers la roche peut également avoir une importance. En effet, quel est le paramètre qui a engendré la précipitation de l'opale ? Variations dans l'état d'oxydo-réduction, dans le pH ? Est-ce que les propriétés du confinement (nature, espaces disponibles) contraignent la formation de l'opale ? L'intervalle entre les dépôts volcanoclastiques peut également jouer un rôle. Il ne doit pas être trop long pour éviter une altération trop forte mais assez important pour permettre de libérer assez de silice.

Le processus de pédogenèse est-il applicable sur les détectations de silice martienne ? Ce processus est une hypothèse rarement évoquée pour les cas sur Mars, comme dans Noctis Labyrinthus (Thollot et al., 2012). Mais, sur Mars, la présence de roches volcanoclastiques acides n'a jamais été démontrée. Mais la pédogenèse sur des roches basaltiques pourrait-elle mener à la création de la silice en aussi grande concentration ?



*« L'eau n'oublie pas son chemin »*

*Proverbe russe*

## **Chapitre Quatrième**

# **Comportement de l'eau dans la silice**





## I- Introduction

Les premières études sur les silices hydratées synthétiques ont permis de décrire puis interpréter efficacement les positions et les assignations des bandes d'absorption dans l'infrarouge liées à l'eau dans la silice (McDonald, 1958; Young, 1958; Benesi et Jones, 1959; Anderson et Wickersheim, 1964). Le progrès technologique qui a suivi, accompagné par l'amélioration des techniques de caractérisation des verres industriels et naturels, ont permis de préciser la nature de ces bandes (Van Cauwelaert et al., 1970; Morrow et Cody, 1973; Stolen et Walrafen, 1976; Morrow et al., 1976; Michel et al., 1978; Stolper, 1982; Stone et Walrafen, 1982; McMillan et Remmele, 1986; Hoffmann et Knözinger, 1987; Burneau et Carteret, 2000; Zhang et al., 2007; Malfait, 2009; Christy, 2010, 2011; Zhang et Moxon, 2012; Le Losq et al., 2015). Ensuite, quelques études ont appliqué ces conclusions à la signification des bandes infrarouges sur les opales et calcédoines (Segnit et al., 1965; Jones et Segnit, 1969; Langer et Flörke, 1974; Graetsch et al., 1985; Webb et Finlayson, 1987; Kronenberg, 1994; Boboň et al., 2011). La grande majorité de ces études est cantonnée à la bande principale entre 3200 et 3750  $\text{cm}^{-1}$  (entre 3,1 et 2,6  $\mu\text{m}$ ) et/ou à des silices synthétiques.

Cependant, les détections de silice par imagerie hyperspectrale faites sur Mars s'appuient essentiellement sur les bandes d'absorption infrarouge entre 0,5 et 2,5  $\mu\text{m}$  (20000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; Milliken et al. 2008; Squyres et al. 2008; Rice et al. 2010, 2013; Skok et al. 2010; Smith and Bandfield 2012; Bandfield et al. 2013). Ces bandes sont attribuées à l'hydratation de la silice.

La bande vers 4500  $\text{cm}^{-1}$  (2,2  $\mu\text{m}$ ) est caractéristique de groupements silanols dans les silices (gel, verre industriel et silice naturelle; Anderson and Wickersheim 1964; Langer and Flörke 1974; Stolper 1982; Malfait 2009; Christy 2010, 2011; Boboň et al. 2011; Le Losq et al. 2015). Cette bande est la combinaison de vibration d'étirement des hydroxyles (O-H vers 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) avec les vibrations d'étirement des liaisons (Si,Al)-O-H (vers 900  $\text{cm}^{-1}$ ). Les silanols se forment selon deux principaux processus (Iler, 1979d; Zhuravlev, 2000) : soit durant la précipitation de la silice à partir de fluide riche en acide silicique ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), soit via des processus de déshydroxylation et réhydroxylation. Durant le chauffage, deux groupements silanols s'associent pour former une molécule d'eau et une liaison siloxane (Si-O-Si). Cependant, si le chauffage est inférieur à 400°C, cette liaison siloxane est peu stable. En contact avec une haute concentration en groupement hydroxyle, elle va former de nouveaux silanols (Iler, 1979d; Zhuravlev, 2000; Christy, 2011).

La bande à 5200  $\text{cm}^{-1}$  (1,9  $\mu\text{m}$ ), caractéristique de l'eau moléculaire, est une combinaison des vibrations d'étirement des O-H (vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) et les vibrations en flexion des liaisons H-O-H (vers 3600  $\text{cm}^{-1}$ ; Langer and Flörke 1974; Stolper 1982; Malfait 2009). Cette bande a été décomposée en deux composantes. La bande dans les plus hautes fréquences (5260  $\text{cm}^{-1}$ ) a été attribuée à de l'eau moléculaire libre (non liée aux silanols). Cette fréquence est observée dans des minéraux permettant l'intégration de molécules d'eau dans des cages silicatées (inclusions fluides). La bande à plus basse fréquence (5100  $\text{cm}^{-1}$ ) est due à la présence d'eau liée via des liaisons hydrogène (Langer et Flörke, 1974).

La bande vers 7200  $\text{cm}^{-1}$  (1,4  $\mu\text{m}$ ) est une harmonique des vibrations OH contenues dans les molécules d'eau et groupements silanols (Anderson et Wickersheim, 1964; Langer et Flörke, 1974; Boboň et al., 2011; Christy, 2011).

Rice et al. (2013) ont fait un travail systématique sur les signatures infrarouges des différents types de silice pour l'appliquer sur la silice martienne. Ils trouvent divers critères spectraux permettant de distinguer les structures et les environnements de formation grâce aux spectres infrarouges. Leurs critères seront discutés par la suite en comparaison avec nos résultats. Par ailleurs, Christy (2011) a montré qu'un traitement hydrothermal sur un gel de silice permet d'augmenter la concentration en silanol dans ces gels. Ceci suggère que les conditions de formation de la silice, son environnement géologique dans le cas des silices naturelles, influent sur la signature infrarouge de celles-ci.

Les signatures infrarouges des silices portent-elles les informations sur leur structure ou leur processus de genèse ?

L'objectif ici est donc de déterminer si la signature infrarouge de l'hydratation est influencée d'une part par la structure de la silice (opale-A, -CT ou calcédoine), et d'autre part par l'environnement géologique de formation, le processus de genèse. Ces résultats sont présentés dans la partie II.

La partie III présente les résultats d'une étude complémentaire : l'évolution de ces signatures avec la température. L'évolution des différentes bandes d'absorption liées à l'eau dans des opales-A, -CT et calcédoines. Cette étude a pour but de comprendre l'incorporation de l'eau (sous diverses formes) dans la silice sous forme d'opale-A, opale-CT et calcédoine.

## II- Signature infrarouge de l'hydratation des silices

Cette partie présente les résultats et les interprétations des spectres dans le proche infrarouge des opales à température ambiante. Elle est composée d'un article soumis à *American Mineralogist*, puis d'informations complémentaires. L'article est écourté des références bibliographiques, qui sont toutes listées dans le chapitre Bibliographie de ce manuscrit de thèse.

### **Near Infrared signature of opal and chalcedony as a proxy for their conditions of formation.**

Chauviré Boris\*

Laboratoire de Planétologie et Géodynamique UMR-CNRS 6112, Nantes, France.

Rondeau Benjamin

Laboratoire de Planétologie et Géodynamique UMR-CNRS 6112, Nantes, France.

Mangold Nicolas

Laboratoire de Planétologie et Géodynamique UMR-CNRS 6112, Nantes, France.

\*Corresponding author: [boris.chauvire@univ-nantes.fr](mailto:boris.chauvire@univ-nantes.fr)

#### Abstract

Opal-A, opal-CT and chalcedony grow in various geological environments (sedimentary, volcanic and volcano-sedimentary rocks), through continental weathering and hydrothermal processes. Although some spectroscopic criteria already differentiate between opal-A and opal-CT, there is no criterion to differentiate between opals from weathering or hydrothermal processes. An extent sampling of silica of different structures from various geological environments is used to investigate their infrared hydration features. The apparent maximum of the band at  $5200\text{ cm}^{-1}$ , the area of the bands at  $4500\text{ cm}^{-1}$  as well as the ratio of areas of band near  $4500\text{ cm}^{-1}$  and  $5200\text{ cm}^{-1}$  are good criteria to distinguish opal-A, opal-CT and chalcedony. More importantly, we observe that the shape of the  $5200\text{ cm}^{-1}$ , quantified by a new criterion based on the ratio between the constituting bands, is different in opals from weathering and hydrothermal processes, whatever their structure (-A or -CT). This new method will be useful to quickly assess the geological conditions of opal formation for which field data are unclear or missing.

Keywords : Hydrated silica, opals, infrared, geological context

## I- Introduction

Opals and chalcedony are different types of silica with water in their structure. The infrared hydration signature potentially indicates the type of silica observed and records the geological process that generated this silica. This study investigates the potential of the infrared water signature in silica to determine the geological context of its formation.

Several types of opal are defined according to their internal structure: opal-A (for amorphous) differs from opal-CT (for cristobalite and tridymite) on the basis of X-ray diffraction (Jones et Segnit, 1971), Raman scattering (Ostrooumov et al., 1999), mid-infrared absorption (Adamo et al., 2010), and microstructure observed by scanning electron microscopy (SEM) (Elzea et Rice, 1996; Gaillou et al., 2008a). All opals are made of silica nanograins typically 25 nm in diameter, frequently aggregated into regular spheres (opal-A) or lepispheres (opal-CT). Some water is always present in the structure of opal. In contrast, chalcedony is made of fibrous quartz crystal aggregates in radial or parallel structure (Graetsch, 1994), with little water trapped between fibers.

The influence of the type of structure on the infrared hydration bands has been studied on natural silica (Langer et Flörke, 1974; Webb et Finlayson, 1987; Kronenberg, 1994; Boboň et al., 2011) and synthetic silica gel (Christy, 2010, 2011). The voids left between silica spheres (and even the nanograins which compose them) form water traps. Hydration absorption bands in near infrared (NIR) differentiate free molecular water in the traps from hydroxyl in silanol groups (Si-OH; see Figure IV-1 and Tableau 8). The microstructure of opal controls the size and the surface available in voids, which can have a significant impact on water and silanol groups. In addition, Christy (2011) observes that hydrothermal treatments (at 160°C during 2 hours) induce changes in silanol groups proportion in silica gel.

Band positions $\text{cm}^{-1}$ ( $\mu\text{m}$ )	Band Attributions	Vibration mode
4420 (2.26)	SiOH (germinal silanol (2 silanols groups) with strongly hydrogen bond) and siloxane (Si-O-Si) bending	$\delta + \nu_{\text{OH}}$
4500 (2.21)	SiOH (isolated) and siloxane (Si-O-Si) bending	$\delta + \nu_{\text{OH}}$
5100 (1.96)	H <sub>2</sub> Omol (hydrogen bonded)	$\nu_2 + \nu_3$
5250 (1.91)	H <sub>2</sub> Omol (free from hydrogen bonding)	$\nu_2 + \nu_3$
6850 (1.46)	H <sub>2</sub> O	$2\nu_2 + \nu_3$
7090 (1.41)	OH	$2\nu_{\text{OH}}$

Tableau 8 : NIR absorptions (between 4000 and 8000  $\text{cm}^{-1}$ ) of molecular water (H<sub>2</sub>O<sub>mol</sub>), silanol groups (SiOH) and OH in amorphous silica (after Anderson and Wickersheim 1964; Flörke et al. 1982; Kronenberg 1994). Vibration mode:  $\delta$  = SiOH bending in plane;  $\nu_{\text{OH}}$  = OH-stretching;  $\nu_2$  = symmetrical bending;  $\nu_3$  = antisymmetric stretching.

Opal forms through various processes, including continental weathering, hydrothermal activity, and biological processes. Biological processes, that form diatoms or radiolarian skeleton, are not studied here. Continental weathering is the alteration of rocks by meteoric water at the surface and sub-surface of the Earth. This releases silica in the meteoric water. Then, silica precipitates, through several physico-chemical changes like pH variation, to form opals. Under weathering conditions, the temperature of formation of silica is that of the soil, strongly related to the mean annual temperature, hence rather low temperatures (-25 to 50°C). Hydrothermal systems can be defined as warm or hot fluids (about 50 to 500°C) circulating below the earth surface (Pirajno, 2009). The source of heat can be magmatic, metamorphic or radiogenic decay and the fluid phase (mainly water) can be magmatic, metamorphic, meteoric, and even seawater. The fluids circulate along a plumbing system (such as fractures or



porosity) subsequently precipitate minerals following physic-chemical conditions variations (Pirajno 2010 and references therein).

Therefore, we can roughly consider that weathering processes occur at lower temperature than hydrothermal processes. The process that generated opal is sometimes unambiguously indicated by field evidence, for example when opal fills fractures within a volcanic rock accompanying typical hydrothermal minerals. In some cases, the process is not easy to read in the geological landscape, for example when opal is distributed homogeneously within a layer of volcano-sedimentary sequence, with evidences of both paleosoil development and subsequent hydrothermal activity.

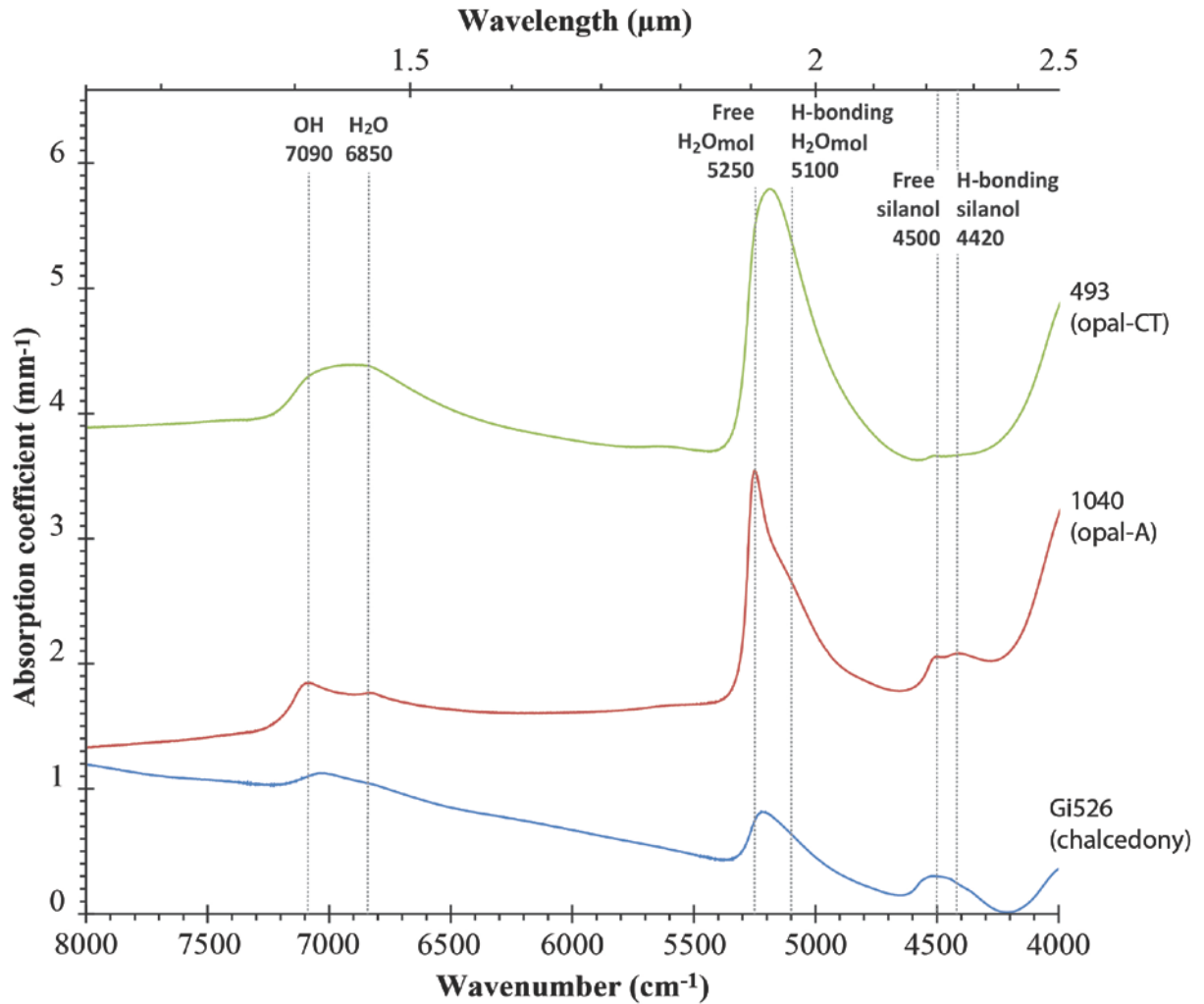


Figure IV-1 : Infrared spectra of hydrated amorphous silica displaying the 2 forms of bands encountered in our sampling (examples chosen: sample 1040 for opal-A, sample 493 for opal-CT and Gi526 for chalcedony). The aim is to investigate if the spectral parameters (position of apparent maximum, shape of the band) change regarding structure (opal-A and -CT, chalcedony) and geological environment (hydrothermalism and weathering).

Opal and chalcedony are found in many types of rocks, mostly sedimentary and volcanic rocks. Opal-A can form through weathering at low temperature in sedimentary rocks (deposits of gem opal in Australia ; Robertson and Scott 1988; Townsend 2001; Horton 2002; Thiry et al. 2006; Smallwood et al. 2008; Rey 2013) and through hydrothermalism in volcanic rocks at high temperature (geyserite; Jones and Renaut 2003; Jones et al. 2007). Opal-CT can form in volcano-sedimentary rocks at low temperature through pedogenetic (weathering) processes (gem opal deposit of Wegel Tena, Wollo, Ethiopia; Rondeau et al. 2012), or through hydrothermalism in volcanic rocks (Mexican gem opal

deposits, (Koivula et al., 1983; Spencer et al., 1992). As there is no obvious relationship between the nature of the host-rock (volcanic or sedimentary) and the type of opal (-A or -CT), we avoid the terms "sedimentary-type" and "volcanic-type" opal commonly used in the literature (Darragh et Sanders, 1969; Smallwood et al., 2008; Dutkiewicz et al., 2015). By contrast, we consider that identifying the geological process responsible for opal formation (weathering or hydrothermalism) is much more relevant than the nature of the host rock in terms of genetic implications.

Therefore, we investigate in detail the infrared hydration bands in various natural silica in order to define spectroscopic criteria that distinguish between hydrothermal and weathering opals. This approach has implications for the interpretation of silica occurrences on Earth and also on Mars where hydrated amorphous silica has been detected (Bandfield, 2008; Milliken et al., 2008; Squyres et al., 2008; Thomson et al., 2011; Bandfield et al., 2013).

Investigations of the NIR bands in hydrated silica and silica gel were performed efficiently by Christy (2010, 2011) and Boboň et al. (2011) using the Second Derivative Method. This method proved to be efficient to characterize NIR bands physically, but suffers of several weaknesses: it is very sensitive to spectral noise, and results (band positions) strongly depend on the parameters used to run the algorithm (Karpinska, 2012). Spectra from field investigations or hyperspectral detections have more noise than laboratory one. SDM applied on these kinds of spectra is irrelevant. Therefore, we developed criteria based on slightly treated spectral, more direct and less sensitive to noise.

## **II- Methods**

### **1. Sample preparation**

Samples are split into two parts. One part is cleaned by rough polishing to remove all the tracks left by the cutting. This sample part is for thermogravimetric analysis (TG). The second part is cut and polished on both sides into a thin section 150 to 350  $\mu\text{m}$  thick (depending on the fragility of the sample) for transmission infrared spectroscopy and Raman scattering spectroscopy. The sample is first included in a cylinder of epoxy 2.5 cm diameter, and polished on the first side. Then, the epoxy cylinder containing the sample is cut parallel to the polished face to obtain a small disk about 500  $\mu\text{m}$  thick. The second side is polished down to the desired thickness. Last, the sample is removed from the resin disk. It can happen that small amounts of epoxy remain on the side of the sample section. Raman signal of epoxy can be detected, but there is no strong confusion with silica signal. However, epoxy displays an intense and characteristic NIR infrared signature composed by several narrow peaks, so all NIR spectra which show this signature were rejected.

### **2. Instruments**

Raman spectra were acquired using a Bruker Fourier Transform Raman spectrometer using a 1064 nm Nd-YAG laser for excitation (to avoid luminescence) with a power of 1 W and a LN-Ge diode as detector. Each spectrum is an accumulation of 200 scans with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ .

TG analysis were conducted using a Netzsch Jupiter STA 449 f3, from room temperature up to 1000°C with a heating rate of 1°C per minute under a dry air flow of 50 millimeter per minute.

Infrared spectra were acquired using a Thermo-Nicolet FTIR 5700 spectrometer coupled with a Thermo-Nicolet Continuum microscope using a halogen lamp as source, a  $\text{CaF}_2$  beam splitter and an InSb detector to measure absorbance between 2100 and 10000  $\text{cm}^{-1}$ . Each spectrum is an accumulation of 500 scans with a resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$  in transmission. The beam size was 300 x 300  $\mu\text{m}$ .

### 3. Data processing

**Conversion and baseline correction.** In order to withdraw any thickness effect and make all spectra comparable, the absorbance values of all spectra were converted into absorption coefficient (in  $\text{cm}^{-1}$  or  $\text{mm}^{-1}$ ) using the following equation, deriving from the Beer-Lambert law:

$$\alpha = 2.303 * A / d$$

where  $\alpha$  is the absorption coefficient, A is the absorbance and d is the thickness of the sample.

The baseline was corrected using five anchor points at the position of minimum absorption (near 4250, 4650, 5445, 5950 and 7400  $\text{cm}^{-1}$ ). Between the two anchor points, a linear function in the OriginPro8 software was used to correct the baseline.

**Band area calculations and Gaussian convolution.** Each spectrum was analyzed through a Gaussian convolution method to fit bands using the OriginPro8 software. Areas under each absorption band were calculated in absorption coefficient ( $\text{cm}^{-1}$ ) per wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ), hence expressed in  $\text{cm}^{-2}$ .

**Concavity Ratio Criterion (CRC) construction.** To investigate the shape variations of water-related absorption bands, a geometrical criterion was developed to quantify the concavity of the low frequency side of each band. For each band, two anchor points (called  $A_1$  and  $A_2$ , see Figure IV-2) were chosen at minimum absorption between the bands (near 4275 and 4620  $\text{cm}^{-1}$ ; 4625 and 5435  $\text{cm}^{-1}$ ; 5900 and 7400  $\text{cm}^{-1}$  for the bands near 4500, 5200 and 6900  $\text{cm}^{-1}$  respectively). A linear function was calculated between the two anchors. The position and intensity for the apparent maximum ( $A_3$  in Figure IV-2) were measured for each band. The linear function between the apparent maximum and the anchor point at the lower frequency was calculated. Using this function, the virtual intensity ( $VI_{5100}$ , see Figure IV-2) was calculated at the position of the low-frequency-side peak (or shoulder) on each band (peaks near 4420, 5100 and 6850  $\text{cm}^{-1}$ , following Langer and Flörke, 1974). The ratio between this virtual intensity and the true intensity ( $TI_{5100}$ , see Figure IV-2) at the same position was called Concavity Ratio Criterion (CRC). Figure IV-2 shows an example of CRC on the band at 5200  $\text{cm}^{-1}$ . The error was empirically evaluated on this criterion (represented by the error bar in the plots). For each anchor point, the position was changed toward both higher and lower wavenumbers (regarding the range of the minimum absorption); the error represented in plots is twice the standard deviation for the calculated CRC for each combination of anchor points.

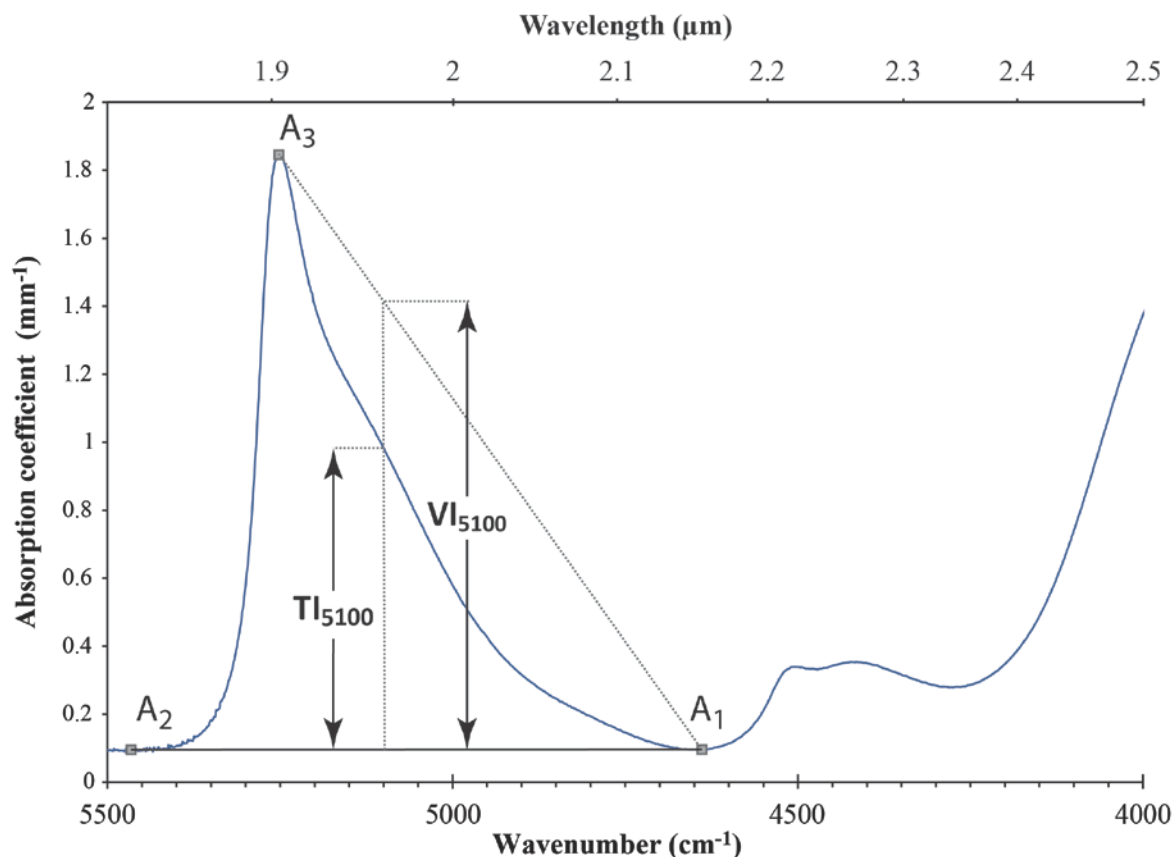


Figure IV-2 : Example of application of the Concavity Ratio Criterion (CRC) on the band near  $5200\text{ cm}^{-1}$  on an opal-A spectrum. This criterion quantifies the band shapes of a double peak composite band.  $A_1$  and  $A_2$  are anchors points used as baseline.  $A_3$  is the point at the apparent maximum of the band.  $VI_{5100}$  is the virtual intensity at the position  $5100\text{ cm}^{-1}$ , calculated with the linear function between  $A_1$  and  $A_3$ .  $TI_{5100}$  is the true intensity of the band at the position  $5100\text{ cm}^{-1}$ . The CRC applied to the band at  $5200\text{ cm}^{-1}$  is calculated following:  $\text{CRC}(5200) = \frac{TI_{5100}}{VI_{5100}}$ .

### III- Sample's geographic and geologic origin

41 samples were chosen for their internal homogeneity of color and structure: 3 chalcedony (including one chrysoprase; green chalcedony), 12 opal-A and 26 opal-CT samples. The type of opal was determined using the position of the main Raman band (Figure IV-3): at about  $420\text{ cm}^{-1}$  for opal-A, about  $335\text{ cm}^{-1}$  for opal-CT (Ostrooumov et al., 1999). They come from several countries around the world including main gem opal producer countries: Australia, Ethiopia, Mexico, Brazil, and the USA (for details, see Tableau 9). Sample colors range from blue to red (blue, yellow, orange, red) with some white samples, and also from transparent to opaque.

From the literature, we tried to establish if each sample was formed under hydrothermal conditions, or weathering conditions. The geological setting of the following 22 samples is well established.

Among opal-A samples, four come from **Australia**: Mintabie (samples MTB01, MTB02) and Coober Pedy (samples 1039 and 1040). They formed by continental weathering of detrital feldspars and volcanic ash in sedimentary rocks in the Great Artesian Basin under acidic and oxidative conditions (Robertson et Scott, 1988; Townsend, 2001; Horton, 2002; Thiry et al., 2006; Smallwood et al., 2008; Rey, 2013)

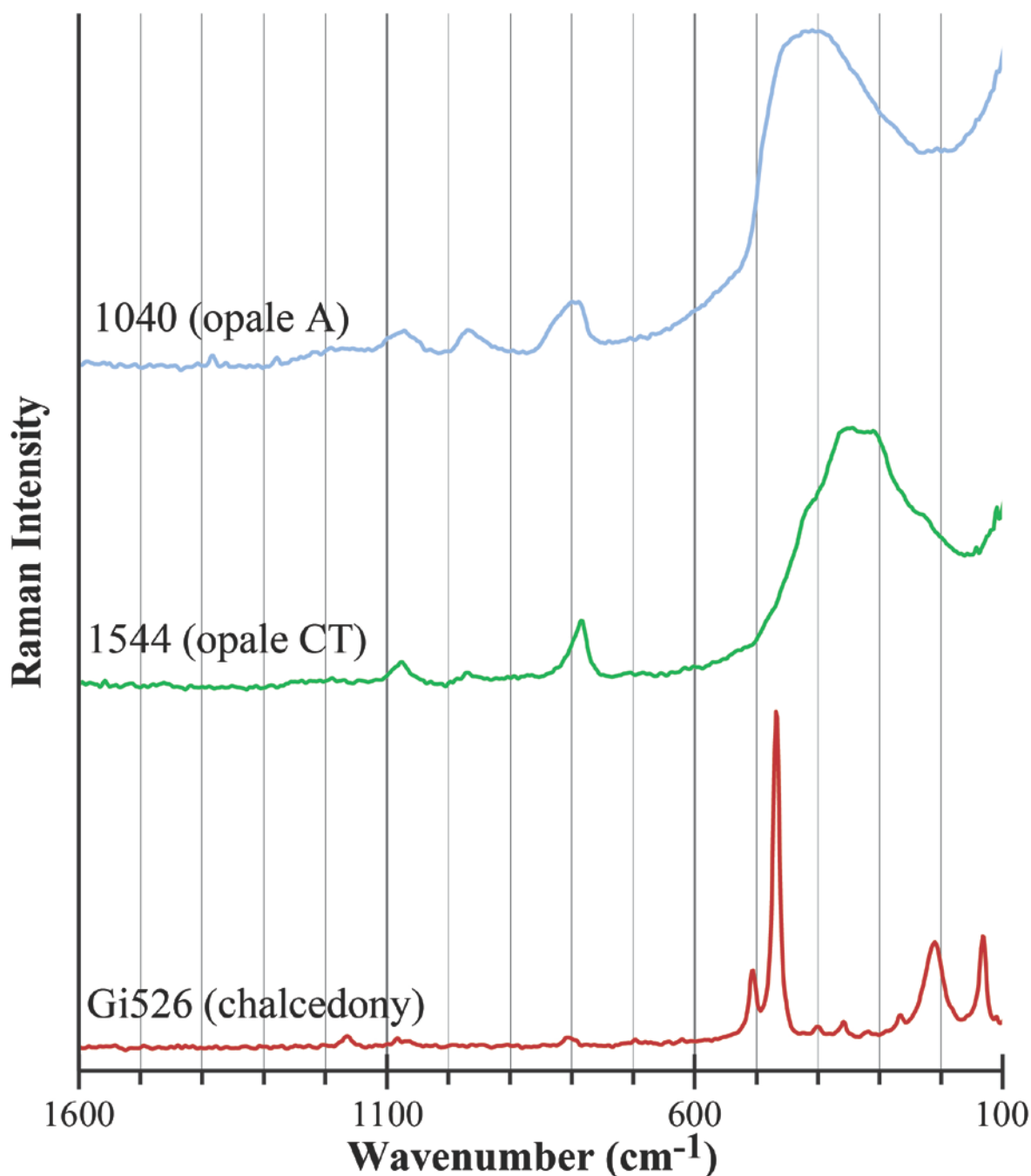


Figure IV-3 : Typical Raman spectra to discriminate opal-A, opal-CT and chalcedony.

Two opal-A are geyserite (46.170; 104.258). They come from near Great Geyser (Iceland) and White Terrace (New Zealand) respectively. They formed through silica precipitation in the vent of the geyser, i.e. hydrothermal fluids flowing on the surface. These are obvious hydrothermal opals.

Nine opal-CT are from **Mexico** (five from Jalisco state, and four from Guadalupeana). These opals are formed into rhyolitic lava flows and contain post-volcanic inclusions which indicate a hydrothermal origin (Koivula et al., 1983; Gübelin, 1986b). Based on microthermometric analyses of fluid inclusions, Spencer et al. (1992) estimate a temperature of formation for Mexican opal at about 160°C. Therefore, the nine opals (493, 1543a, 1543b, 1543c, 1543d, 1552a, 1552b, 1552c, 1552d) are considered to form through a hydrothermal process.



Sample 431 is an opal-CT from Virgin Valley, Humboldt County, **Nevada, USA**. Several authors proposed a hydrothermal origin (Staatz et Bauer, 1951; Zielinski, 1982). Opal occurs as replacement of diatomite, or silicic air-fall ashes layers in tuffaceous beds with lacustrine evidences. Using microthermometry on fluid inclusions, Zielinski (1982) measured a temperature of formation of about 160°C for the opals, consistent with a hydrothermal origin.

Four opals are from **Wegel Tena, Wollo, Ethiopia** (FT1111, 208, VTB and WT86). These opals are associated to Oligocene soils and formed through weathering processes of rhyolitic air-fall ignimbrite (Rondeau et al., 2012).

Four opal-CT (500, 521, 1551 and YM12) are from **Mezezo, Shewa, Ethiopia**. These opals are found in volcanic nodules, sometimes in very fresh rocks (Johnson et al., 1996), sometimes strongly weathered. We consider them as hydrothermal opals.

The geological origin of the remaining samples remained doubtful. This is obviously the case of samples of unknown geographic origin (five samples, number 1542, 1550, 1544, 1545, 1550). This is also the case of the three chalcedony samples, which are however included in this study to compare water-related NIR signature differences between opal and chalcedony.

Opal from **Honduras** (sample 785) formed in volcano-sedimentary rocks, through a process which is not clear (Vogt, 2004; Viti et Gemmi, 2009). Opals from **Mali** (928), **Peru** (1547), France (1548) and **Argentina** (1085) are studied for their spectroscopic properties, but their geology remains poorly studied.

One opal-A is a **hyalite** from **Mexico** (OFV). It shows a typical Raman spectrum, and a botryoidal structure. The structure was observed using a SEM after a soft chemical attack with hydrofluoric acid (HF 10%, 30 seconds). The structure observed is a smooth texture, without structural features, typical for opal-AN (hyalite) according to Gaillou et al. (2008). Miners and provider of the sample describe the occurrence as follows: opal is found in one single thick and ill-defined, horizontal level within a thick volcanic unit (Fritsch et al. 2015 in press). This is reminiscent of opals formed by continental weathering, opal precipitating at the top of the water table. However, Langer and Flörke (1974) and Flörke et al. (1991), among others, consider hyalite as typically hydrothermal. We consider the geological settings uncertain.

One sample (86.2) comes from **Slovakia**. Slovakian opals are associated with andesitic volcanic rocks (Kaliciak et al., 1976; Harman et Chovanec, 1981; Zelenka, 1994; Rondeau et al., 2004; Caucia et al., 2013). The opalization is described as a hydrothermal stage of volcanism (Kaliciak et al., 1976; Harman et Chovanec, 1981). Inclusions and petrology indicate a hydrothermal origin (Harman et Chovanec, 1981). However, using isotopic data on oxygen on some Hungarian opals, Rondeau et al. (2004) proposed a temperature of formation lower than 45 °C pointing toward a continental weathering origin. Considering these contradicting data, it is difficult to conclude for the formation of Hungarian opal.

Two opals-A (BR08 and 766) are from **Brazil**. These opals are associated to a diabase sill. Inclusions described by Bittencourt-Rosa (1988) (e.g. REE-rich phosphate) suggest a hydrothermal process. However, Bittencourt-Rosa (1988) proposed that the sill played only the role of a trap to concentrate the percolating water which weathered the sedimentary rocks above. Hence, the geological environment of these opals is poorly constrained.

One green opal is from **Poland** (Gi848). Based on oxygen isotope analysis, Skrzypek et al. (2003) concluded for a range of temperature from 5 to 130 °C. This range is too wide to indicate the geological process.

In the plots presented in this article, each sample is represented according to its structure and geological origin. Structure is represented by the shape of the symbol (opal-A = circle, opal-CT = triangle and chalcedony = square). The color of the symbols represents the geological environment (hydrothermal = red, weathering = blue, unknown or doubtful = white).

Variety		Sample	Color	Origin
Opal-A		785	White	Honduras
		1550	White	Unknown
		86.2	White	Kashau, Slovakia
		766	Yellow	Pedro II, Piauí, Brazil
		46.170	White	Iceland
		104.258	White	White Terrace, New Zealand
		OFV	Light Green	Mexico
		1040	Greyish-yellow	Coober Pedy, South Australia, Australia
		1039	Orange	Mintabie, South Australia, Australia
		MTB01	White	
		MTB02	White	
		BR08	White	Brazil
Chalcedony	Chalcedony	Gi526	White	Agia-Marina, Nicosie, Cyprus
		1542	Blue	Unknown
	Chrysoprase	1553	Green	Mt Davies, South Australia, Australia
Opal-CT		928	Light Yellow	Mali
		1085	Greenish yellow	"New Maternal", Argentina
		1544	White	Unknown
		1545	White	
		1547	Blue	Peru
		1548	White	Fougères, Britain, France
		1549	Red	Unknown
		493	Orange	Magdalena, Jalisco, Mexico
		1543a	Red	San Martin, Jalisco, Mexico
		1543b	Brownish red	
		1543c	Red	
		1543d	Orange	
		1552a	Red	Nayarit, Guadalupana, Mexico
		1552b	Orange red	
		1552c	Colorless	
		1552d	Orange	
		43	Light Yellow	Humboldt County, USA
		208	White	Wegel Tena, Ethiopia
		FT1111	Whitish Orange	
		VTB	White	
		WT86	Light orange	
		500	White	Mezezo, Ethiopia
		521	Dark Brown	
		1551	Dark Brown	
		YM12	Orange	
		Gi848	Greenish white	Poland

Tableau 9 : Samples used for this study.

#### IV- Infrared signatures of water species in opals

Water in silica occurs in two main species: “free water” (molecular water trapped in small voids) and silanols (hydroxyl group bonded with a silicon atom: Si-OH). Molecular water can be non-bonded in the voids, or bonded to silanol groups. Silanol groups can be free (with no hydrogen bonding), bonded to a water molecule, or hydrogen bonded to a neighboring silanol groups (vicinal or germinal silanols). For each kind of incorporation, atom configurations and hydrogen bonding change the infrared signal (Hockey et Pethica, 1961; Anderson et Wickersheim, 1964; Langer et Flörke, 1974; Graetsch et al., 1994; Christy, 2010, 2011; Boboň et al., 2011).

Both molecular water and silanol groups strongly absorb between 3200 and 3700  $\text{cm}^{-1}$ . However, water species can be distinguished by higher frequency infrared bands (Segnit et al., 1965; Jones et Segnit, 1969; Kekulawala et al., 1970; Langer et Flörke, 1974; Graetsch et al., 1985). The band from 4200 to 4650  $\text{cm}^{-1}$  (hereafter called “the band at 4500  $\text{cm}^{-1}$ ”) is a combination band of silanol groups (Si-OH) and siloxane vibrations (Si-O-Si). The band from 4800 to 5400  $\text{cm}^{-1}$  (hereafter called “the band at 5200  $\text{cm}^{-1}$ ”) is the sum of the OH modes in molecular water. The band from 6600 to 7400  $\text{cm}^{-1}$  (hereafter called “the band at 7000  $\text{cm}^{-1}$ ”) is an overtone of OH vibrational modes in both molecular water and silanol group (Christy, 2010, 2011). The main attributions for hydration bands are summarized in Tableau 8.

Although all spectra were acquired from 2100 to 10000  $\text{cm}^{-1}$ , our results focused on the 4000-8000  $\text{cm}^{-1}$  range. Three NIR spectra of different forms of hydrated silica (opal-A, opal-CT and chalcedony) in this range are displayed in Figure IV-1. These three bands were observed in all our spectra, with variable intensity.

#### V- Results

**Area and apparent maximum of the hydration bands.** Results on apparent maximum and area of the three bands for all samples are given in Tableau 10. Figure IV-4 is a plot of the area of the band at 4500  $\text{cm}^{-1}$  (silanols band) as a function of the apparent maximum for the band at 5200  $\text{cm}^{-1}$ . Significant differences between the three types of silica were observed. All opal-A show an apparent maximum greater than 5245  $\text{cm}^{-1}$ , whereas opal-CT and chalcedony exhibit an apparent maximum lower than 5240  $\text{cm}^{-1}$ . Moreover, the area of the band at 4500  $\text{cm}^{-1}$  is larger for opal-A (139 to 751  $\text{cm}^{-2}$ ) than for opal-CT (11 to 219  $\text{cm}^{-2}$ ). The band at 4500  $\text{cm}^{-1}$  area of chalcedony samples ranges from 395 to 488  $\text{cm}^{-2}$ . It overlaps the range of opal-A. Hence, the area of the band at 4500  $\text{cm}^{-1}$  and the apparent maximum near 5200  $\text{cm}^{-1}$  can be used to decipher between opal-A, opal-CT and chalcedony. Tableau 10 presents the results on the ratio between the area at 5200  $\text{cm}^{-1}$  and 4500  $\text{cm}^{-1}$ . Differences between the three types of natural silica were observed. The ratio is higher for Opal-CT (17 to 640) than for opal-A (1 to 15, except for opal 104.258 with a ratio at 52.6) Chalcedony samples show, like opal-A, a low ratio (from 1 to 2.5). Despite a clear trend, this ratio alone cannot decipher between opal-A, opal-CT and chalcedony considering the overlaps.

##### 1. The Concavity Ratio Criterion (CRC)

A visual overview of the spectra suggested that the three peaks generally appear in two shapes : sharp double peak and broad band (see Figure IV-1). A more detailed assessment of the band shapes was required to look for systematic variations. The Concavity Ratio Criterion (CRC, see Methods section) was developed for this propose.

The CRC for the band at 4500  $\text{cm}^{-1}$  shows very large variations, from -6.4 to 16.5. This variation can be explained by the proximity of the band at 3600  $\text{cm}^{-1}$  that makes the approximation of the linear

baseline correction difficult. When the linear function used for baseline correction involves a negative band at  $4420\text{ cm}^{-1}$ , the CRC becomes negative. Therefore, CRC applied to the band at  $4500\text{ cm}^{-1}$  appears irrelevant.

Samples	Variety	Apparent maximum position			Area ( $\text{cm}^{-2}$ )			Water Content	Area Ratio ( $\frac{5200}{4500}$ )	Concavity Ratio Criterion (CRC)		
		4500	5200	7000	4500	5200	7000	Wt %		4500	5200	7000
785	A	4511	5263	7108	751	2907	1515	4.66	3.9	1.49	0.62	0.82
1550		4511	5250	7083	313	4433	2229	6.42	14.2	1.31	0.70	0.93
86.2		4509	5260	7104	648	3622	1980	7.00	5.6	1.58	0.72	0.95
766		4516	5253	7093	359	3165	1960	4.56	8.8	1.18	0.71	0.98
46.170		4512	5248	7037	358	5219	3176		14.6	16.55	0.86	1.15
104.258		4514	5247	7078	139	7327	3287		52.6	0.96	0.93	1.20
OFV		4513	5268	7123	637	706	826	2.71	1.1	1.14	0.26	0.46
1039		4508	5253	7094	352	3982	2012	4.83	11.3	1.23	0.69	0.92
1040		4510	5252	7088	326	3841	2138	5.89	11.8	1.30	0.70	0.93
MTB01		4509	5251	7090	298	4174	2131	5.18	14.0	1.20	0.71	0.95
MTB02		4510	5254	7093	386	3224	1847		8.3	1.25	0.63	0.88
BR08		4514	5254	7094	304	4226	2147	6.52	13.9	1.25	0.73	0.99
1542	Chalc	4507	5205	7041	395	685	773		1.7	1.27	0.87	0.90
Gi526		4523	5224	7026	353	886	763		2.5	1.35	0.92	0.98
1553		4512	5224	7043	488	571	622		1.2	1.33	0.83	0.90
928	CT	4510	5237	7058	119	2100	1617	1.33	17.6	1.42	0.93	1.17
1085		4509	5183	6868	55	4747	2300		85.7	2.25	0.95	1.02
1544		4516	5240	7088						1.30	0.87	1.09
1545		4512	5237	7091	100	1886	848		487.2	1.68	0.94	1.34
1547		4517	5224	6970	90	4633	2483		51.5	1.07	0.88	1.13
1548		4516	5184	6936	18	7283	3516	9.33	410.6	0.11	0.95	1.10
1549		4508	5229	7039	66	3307	1534		50.1	1.56	0.92	1.19
493		4520	5184	6855	11	6860	3247	8.72	635.7	-0.18	0.95	1.13
1543a		4515	5184	6925	57	6054	2947	5.85	105.5	0.91	0.96	1.09
1543b		4519	5184	6916	15	5585	2604	7.86	362.7	-0.62	0.95	1.07
1543c		4515	5184	6892	51	6502	3094	8.38	127.0	1.19	0.96	1.04
1543d		4514	5196	6892	88	5223	2689		59.4	1.18	0.95	1.04
1552a		4516	5205	6971	69	6346	3185	5.25	91.4	1.25	0.96	1.14
1552b		4520	5205	6935	60	6433	3199	8.52	108.1	2.13	0.97	1.10
1552c		4516	5192	6941	48	6290	3131	6.99	130.9	1.24	0.96	1.11
1552d		4516	5205	6937	61	6317	3242	8.34	104.0	0.73	0.97	1.09
431		4513	5231	7063	106	2677	1354		25.2	1.19	0.92	1.13
208		4507	5234	7061	126	3769	2067		29.9	2.18	0.60	0.85
FT1111		4506	5236	7063	219	4139	2060	6.27	18.9	4.36	0.65	0.96
VTB		4509	5237	7061	169	3587	2066		21.2	1.92	0.55	0.81
WT86		4508	5237	7056	129	5656	2749		43.7	1.32	0.66	0.92
500		4508	5237	7093						2.57	0.91	0.94
521		4508	5230	7018	64	6862	3421		106.9	1.36	0.89	1.14
1551		4511	5221	6999	94	6412	3350	6.42	68.2	5.70	0.94	1.16
Gi848		4518	5184	6944	44	5116	2543		116.2	-6.42	0.96	1.13
YM12		4503	5229	7031	42	8380	4168		201.6	0.87	0.86	1.13

Tableau 10 : Results from infrared spectra on each sample. Chalc = chalcedony.

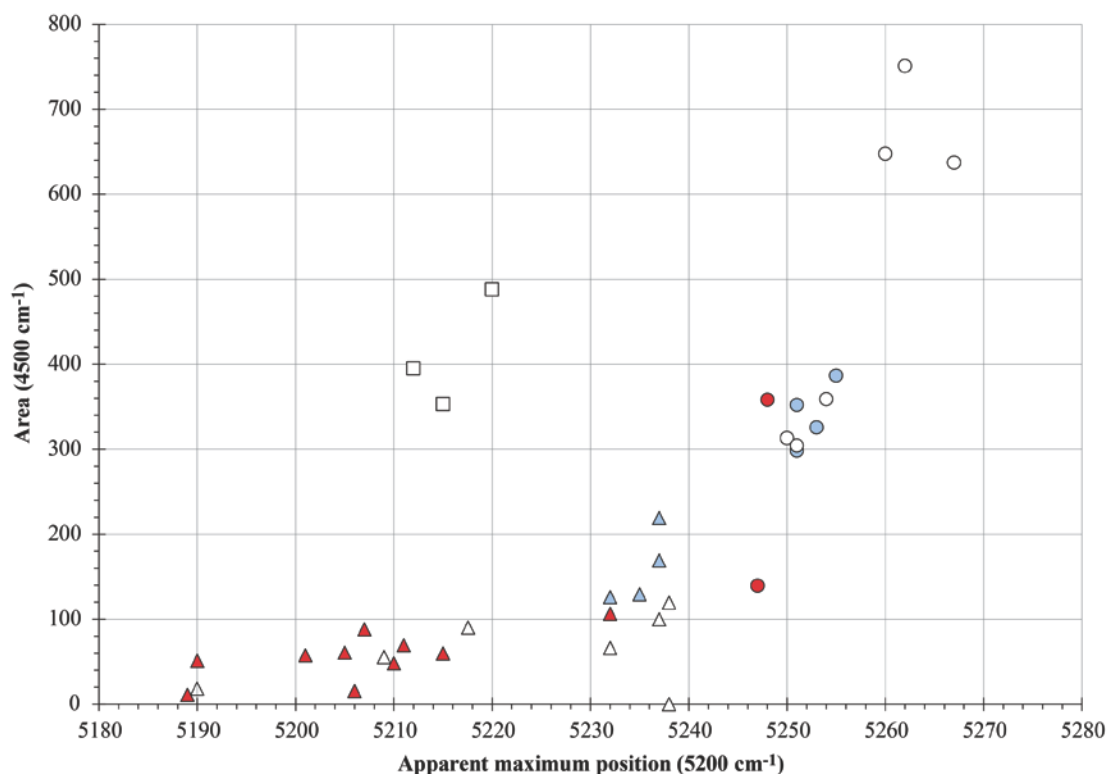


Figure IV-4 : Plot of the area under the band near  $4500\text{ cm}^{-1}$  (attributed to silanol groups) as a function of the position of the apparent maximum near  $5200\text{ cm}^{-1}$  (attributed to molecular water). Opal-CT (triangle), chalcedony (square) and opal-A (circle) define separate groups with no overlapping. There is no correlation with geological environment (hydrothermal = dark red; continental weathering = light blue).

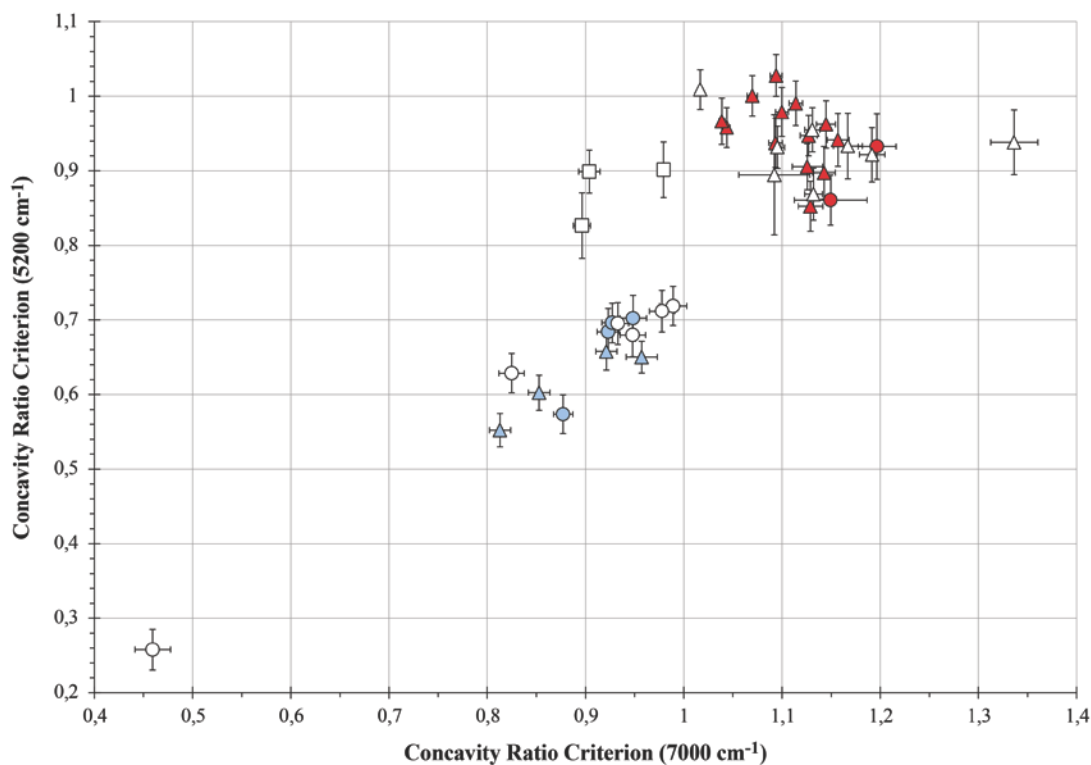


Figure IV-5 : Plot of the Concavity Ratio Criterion (CRC) on the band near  $5200\text{ cm}^{-1}$  as a function of the CRC on the band near  $7000\text{ cm}^{-1}$ . This criterion does not differentiate silica types (opal-A = circle; opal-CT = triangle; chalcedony = square), but clearly separates between hydrothermal opals (dark red) and weathering opals (light blue). Error bars represent twice the standard deviation of the CRC.



The CRC for the band at  $5200\text{ cm}^{-1}$  ranges from 0.26 to 0.97. The CRC for the band at  $7000\text{ cm}^{-1}$  ranges from 0.45 to 1.34. Figure IV-5 is a plot of the CRC at  $5200\text{ cm}^{-1}$  versus the CRC at  $7000\text{ cm}^{-1}$ . Interestingly, the CRC separates two populations of samples. All samples of ascertained hydrothermal origin have a CRC greater than 0.82 for the band at  $5200\text{ cm}^{-1}$ , and 1.03 for the band at  $7000\text{ cm}^{-1}$ . All samples of ascertained continental weathering origin have a CRC lower than 0.74 for the band at  $5200\text{ cm}^{-1}$ , and lower than 0.96 for the band at  $7000\text{ cm}^{-1}$ . Therefore, Figure IV-5 shows two areas that discriminate the geological origin.

## 2. Gaussian convolution of NIR bands

In order to interpret the shape of the three hydration bands, they were convoluted into Gaussian components. To reach a good correlation between the acquired spectra and the convoluted ones, the best modeling gave three Gaussian functions for the silanol band ( $4500\text{ cm}^{-1}$ ), four Gaussian functions for the water molecular band ( $5200\text{ cm}^{-1}$ ) and four Gaussian functions for the hydroxyl band ( $7200\text{ cm}^{-1}$ , see Figure IV-6). Tableau 11 presents the weighted average (weighted regarding their R square correspondence between simulation and real data) of position and FWHM (Full Width at Half Maximum) for each Gaussian component. The position and the FWHM for some peak slightly differs depending on the structure, as described below.

Band at  $4500\text{ cm}^{-1}$ : the first Gaussian function is centered at  $4349\text{ cm}^{-1}$  (opal-A) and at  $4375\text{ cm}^{-1}$  (opal-CT and chalcedony). The second one is centered near  $4440\text{ cm}^{-1}$  for all silica. The last one is centered near  $4520\text{ cm}^{-1}$ .

Band at  $5200\text{ cm}^{-1}$ : the first Gaussian function is centered at  $5031\text{ cm}^{-1}$  (opal-A),  $4974\text{ cm}^{-1}$  (opal-CT) and  $4997\text{ cm}^{-1}$  (chalcedony). This Gaussian function was not present in the spectra of sample OFV (opal-AN, hyalite). The second Gaussian function is centered at  $5153\text{ cm}^{-1}$  (opal-A) and near  $5132\text{ cm}^{-1}$  (opal-CT and chalcedony). The third Gaussian function is centered at  $5238\text{ cm}^{-1}$  (opal-A) and near  $5210\text{ cm}^{-1}$  (opal-CT and chalcedony). The fourth Gaussian function is centered at  $5262\text{ cm}^{-1}$  (opal-A) and near  $5250\text{ cm}^{-1}$  (opal-CT and chalcedony).

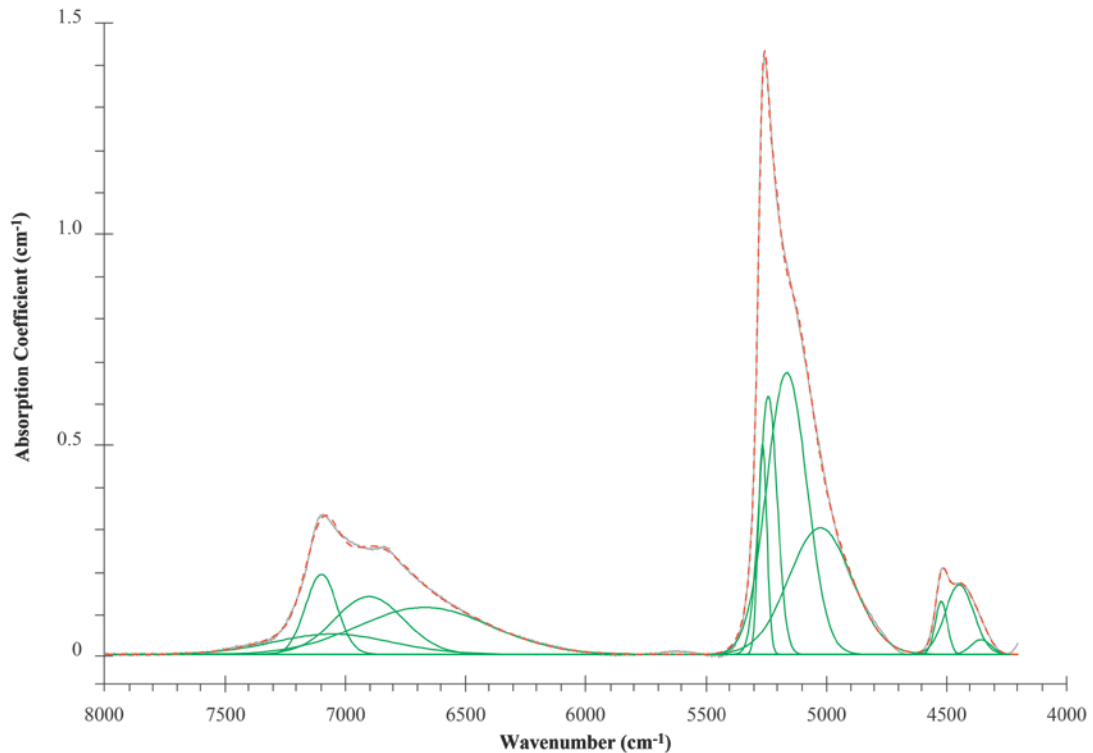


Figure IV-6 : Example of Gaussian deconvolution of the hydration bands in an opal-A (sample 766).

Band at 7000  $\text{cm}^{-1}$ : the first Gaussian function is centered near 6712  $\text{cm}^{-1}$  (opal-A and chalcedony) and near 6642  $\text{cm}^{-1}$  (opal-CT). The second Gaussian is centered near 6880  $\text{cm}^{-1}$  (opal-A and opal-CT) and 6857  $\text{cm}^{-1}$  (chalcedony). The third one is centered at 7061  $\text{cm}^{-1}$  (opal-A) and at 6935  $\text{cm}^{-1}$  (opal-CT and chalcedony). The last one is centered at 7107  $\text{cm}^{-1}$  (opal-A), 7086  $\text{cm}^{-1}$  (opal-CT) and 7059  $\text{cm}^{-1}$  (chalcedony). The standard deviation of the position and FWHM of these four components is higher than the components of the bands at 4500 and 5200  $\text{cm}^{-1}$ . This may be due to their wider shape.

Band ( $\text{cm}^{-1}$ )	Constituent Peaks		Opal-A	Opal-CT	Chalcedony
			Average $\pm$ Std Dev	Average $\pm$ Std Dev	Average $\pm$ Std Dev
4500	1	Position	4349 $\pm$ 12	4375 $\pm$ 66	4376 $\pm$ 6
		FWHM	102 $\pm$ 13	17 $\pm$ 15	137 $\pm$ 2
	2	Position	4438 $\pm$ 6	4442 $\pm$ 14	4448 $\pm$ 13
		FWHM	147 $\pm$ 14	93 $\pm$ 9	76 $\pm$ 10
	3	Position	4520 $\pm$ 1	4516 $\pm$ 4	4521 $\pm$ 12
		FWHM	59 $\pm$ 14	61 $\pm$ 15	95 $\pm$ 37
5200	1	Position	5031 $\pm$ 11	4974 $\pm$ 10	4997 $\pm$ 32
		FWHM	314 $\pm$ 8	319 $\pm$ 6	278 $\pm$ 30
	2	Position	5153 $\pm$ 11	5129 $\pm$ 6	5135 $\pm$ 10
		FWHM	199 $\pm$ 7	212 $\pm$ 4	196 $\pm$ 14
	3	Position	5238 $\pm$ 6	5210 $\pm$ 2	5212 $\pm$ 5
		FWHM	97 $\pm$ 9	134 $\pm$ 9	125 $\pm$ 11
	4	Position	5262 $\pm$ 3	5253 $\pm$ 4	5247 $\pm$ 4
		FWHM	46 $\pm$ 4	69 $\pm$ 5	66 $\pm$ 7
7200	1	Position	6716 $\pm$ 52	6642 $\pm$ 31	6710 $\pm$ 41
		FWHM	722 $\pm$ 81	651 $\pm$ 38	559 $\pm$ 158
	2	Position	6879 $\pm$ 16	6784 $\pm$ 10	6857 $\pm$ 68
		FWHM	321 $\pm$ 57	419 $\pm$ 108	691 $\pm$ 311
	3	Position	7061 $\pm$ 41	6935 $\pm$ 9	6935 $\pm$ 30
		FWHM	291 $\pm$ 198	349 $\pm$ 41	318 $\pm$ 45
	4	Position	7107 $\pm$ 7	7086 $\pm$ 7	7059 $\pm$ 14
		FWHM	116 $\pm$ 33	174 $\pm$ 18	159 $\pm$ 15

Tableau 11 : Results of Gaussian convolution of the three water-related NIR absorption bands for each type of sample. FWHM = Full Width at Half Maximum. Average represents the weighted average on all samples for each type (weighted regarding the  $R^2$  of correspondence between data and simulation). Std Dev = standard deviation on the same range of sample.

### 3. Water content in opal and chalcedony

Water content (TG analyses) was measured in our samples in order to check whether the water content influenced the CRC. TG analyses of opals are difficult to acquire because opals commonly crack when heated, and some fragments of the sample can be ejected out of the crucible. This problem can be numerically corrected for low amounts of material lost, but not for a large proportion. Over 41 samples, only 21 analyses were conclusive (Tableau 10). The water content in opal-A (10 samples) ranges between 4.56 and 7 wt%. The water content in opal-CT (11 samples) ranges from 1.33 to 9.33 wt%. No chalcedony gave conclusive TG analysis.

18 samples exhibit a TG curve with a main mass loss between 180 °C and 700 °C (Figure IV-7). Several samples show an atypical behavior: sample 928 exhibits a mass loss between 130 and 240°C; sample 1551 loses mass continuously from room temperature to 750 °C; and sample FT1111 starts to loose water immediately after heating starts until 500°C.

Regarding the large range of water content in silica, we tracked for an influence of the amount of water (visible with the bands at  $5200\text{cm}^{-1}$ ) and the CRC applied on this band. Figure IV-8 shows that there is no correlation between the CRC at  $5200\text{cm}^{-1}$  and water content. Therefore, the CRC appears independent of the water content.

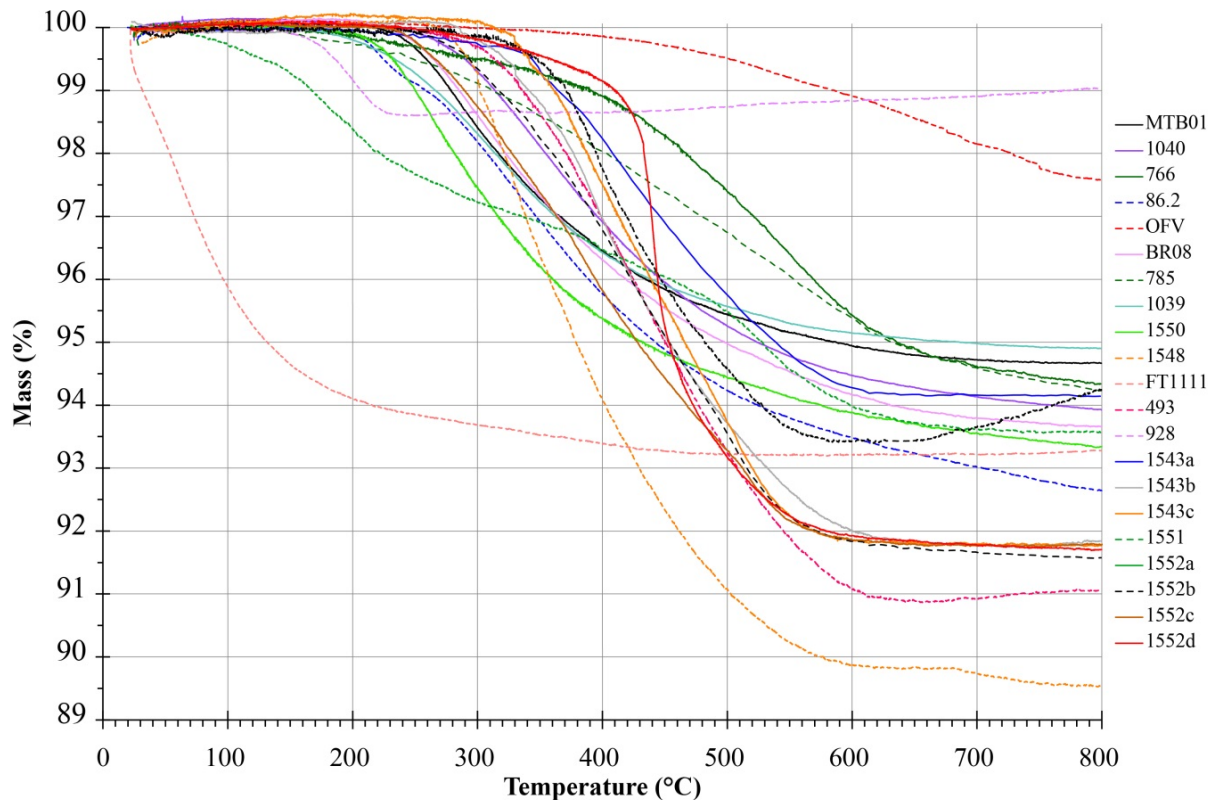


Figure IV-7 : TG curves of all the samples with conclusive results. 19 samples exhibit similar thermal reactions with a main mass loss between 180 and 700 °C. Two samples (928 and FT1111) loose most of their mass at lower temperature. Sample 1551 exhibit a nearly continuous mass loss between room temperature and 700 °C.

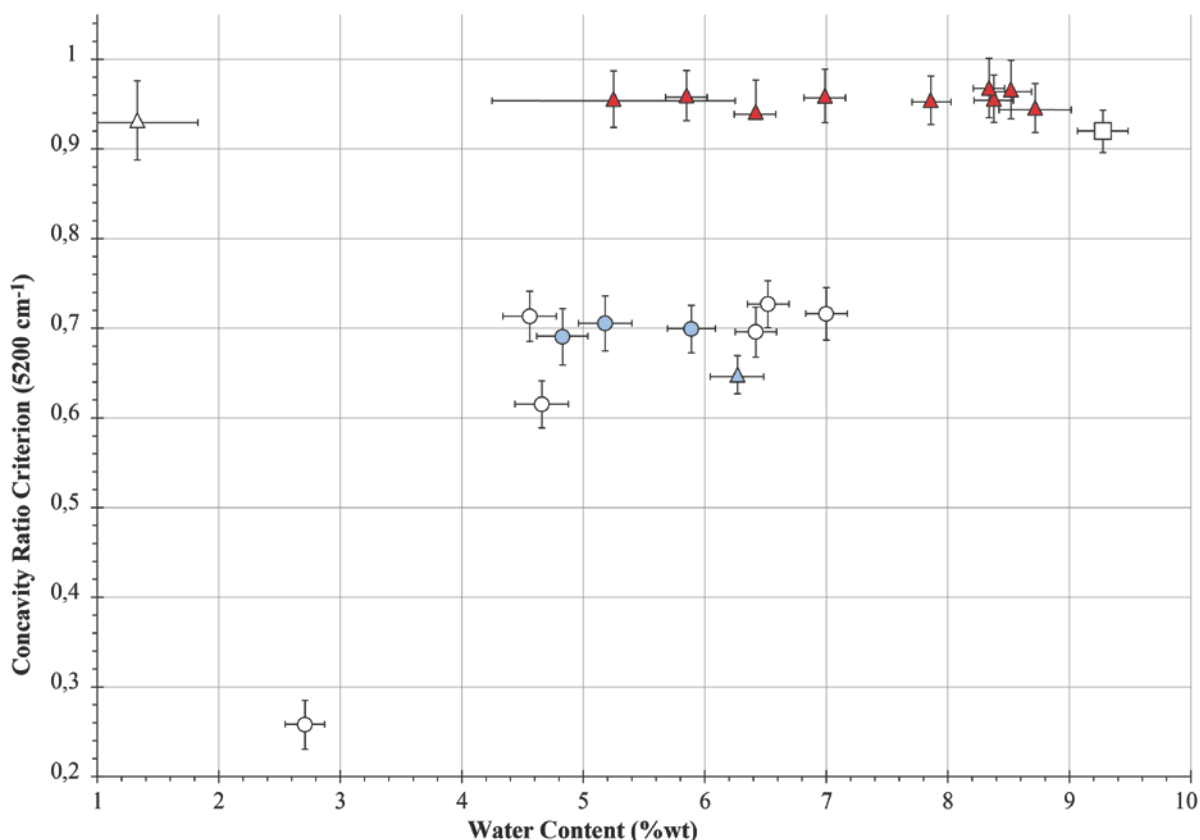


Figure IV-8 : Plot of the CRC on the band at  $5200\text{ cm}^{-1}$  as a function of the water content measured by TG. The value of the CRC does not depend on the water content in silica.

## VI- Discussion

### 1. Attribution of Gaussian function deconvolution

This paragraph proposes an interpretation of the multiple peaks given by the Gaussian convolution of the water-related bands. In particular, our results are compared to those obtained by Boboň et al. (2011) and Christy (2011). The peak positions found sometimes significantly differ from theirs because these authors calculated the peak position of the components using the second derivative method, which can shift the true position of bands (Huguenin et Jones, 1986; Karpinska, 2012). Additionally, spectra were acquired here with a resolution of  $2\text{ cm}^{-1}$  to reach the true shape of the spectral features, whereas previous studies used a resolution of  $16\text{ cm}^{-1}$ .

In the band at  $4500\text{ cm}^{-1}$ , three Gaussian functions at  $4365$ ,  $4440$  and  $4520\text{ cm}^{-1}$  correlate rather well (although shifted of nearly  $60\text{ cm}^{-1}$ ) with the three peaks at  $4422$ ,  $4518$  and  $4579\text{ cm}^{-1}$  respectively described in silica gel by Christy (2011) and in natural opal by Boboň et al. (2011). The first two were both attributed to a combination of hydrogen bonded silanol OH stretching and siloxane (Si-O-Si) bending, and the last one to a combination of OH stretching in free silanol and siloxane bending.

In the band at  $5200\text{ cm}^{-1}$ , Christy (2011) and Boboň et al. (2011) identified three components centered at  $5119\text{ cm}^{-1}$ ,  $5270\text{ cm}^{-1}$  and  $5311\text{ cm}^{-1}$ . The two first components were attributed to water molecules bonded to a silanol group (silanol for lower frequency and vicinal one for the higher frequency). The last component was attributed to a combination of OH stretching and water molecules bonded to a free silanol. In our study, four Gaussian functions are centered near  $5000\text{ cm}^{-1}$ ,  $5145\text{ cm}^{-1}$ ,  $5238\text{ cm}^{-1}$  (opal-A) and  $5210\text{ cm}^{-1}$  (opal-CT and chalcedony) and  $5250\text{ cm}^{-1}$ . Because of the significant

shift (more than  $130\text{ cm}^{-1}$ ) between our results and those of Christy (2011) and Boboň et al. (2011), it is difficult to propose a consistent attribution for each of these bands.

More, the fourth Gaussian function (between  $4975$  and  $5031\text{ cm}^{-1}$ ) was not observed by Christy (2011) and Boboň et al. (2011). It is possible that the widest band found with fitting process was not emphasized by SDM, because derivative methods (especially at high order) efficiently detect narrow, sharp bands but not wide ones.

Band at  $7000\text{ cm}^{-1}$  : we propose to correlate the two first components, at about  $6700\text{ cm}^{-1}$  and  $6870\text{ cm}^{-1}$ , to water molecules hydrogen bonded to silanol, or other water molecules bands observed at  $6861\text{ cm}^{-1}$  and  $7121\text{ cm}^{-1}$  by Christy (2011) and Boboň et al. (2011). The last two components were attributed to silanol groups (vicinal and free, respectively) by Christy (2011): the components at about  $7000\text{ cm}^{-1}$  ( $6935\text{ cm}^{-1}$  in opal-CT and chalcedony;  $7061\text{ cm}^{-1}$  in opal-A) and about  $7100\text{ cm}^{-1}$  ( $7107\text{ cm}^{-1}$  in opal-A;  $7075\text{ cm}^{-1}$  in opal-CT and chalcedony).

## 2. Relationship between structure and band morphology

**TG analysis.** According to Thomas et al. (2015), the mass loss between  $80^{\circ}\text{C}$  and  $150^{\circ}\text{C}$  can be interpreted by the loss of superficially bounded molecular water. Only 2 of our samples (opal-CT 1551 and FT 1111) exhibit a mass loss characteristic of this kind of release. Sample 928 exhibits an important mass loss between  $130^{\circ}\text{C}$  and  $240^{\circ}\text{C}$ , consistent with molecular water in pores. The lack of mass loss at higher temperature is inconsistent with the presence of the band at  $4500\text{ cm}^{-1}$ , which shows the presence of silanol groups. These 3 samples with an atypical thermal reaction do not show any specific NIR spectral features.

The 18 remaining samples release most of their water between  $180$  and  $700^{\circ}\text{C}$ . This mass loss can be interpreted by the release of water from pores (up to  $250^{\circ}\text{C}$ ), and the release of the different types of hydroxyl groups (Thomas et al. 2015). Opal-A and opal-CT have the same type of mass loss. This suggests that both types of opal can contain water in pores and silanol groups. This is consistent with the NIR spectra observed.

**Position of the apparent maximum of the band at  $5200\text{ cm}^{-1}$ .** The spectra of opal-A, opal-CT and chalcedony show significant differences in the position of the apparent maximum of the band at  $5200\text{ cm}^{-1}$ . For opal-A, it is always greater than  $5245\text{ cm}^{-1}$  whereas for opal-CT and chalcedony it is always lower than  $5240\text{ cm}^{-1}$  (see Figure IV-4 again). This difference was detected by Langer and Flörke (1974) between opal-A and -CT.

Boboň et al. (2011) explained these variations by the relative proportion of the constituent peaks, hence by the relative proportions of the various states of water in the structure, in particular the ratio between vicinal (hydrogen bonded with one of his neighbor) and germinal silanol groups (silanol groups with two hydrogen bonds). Therefore, they proposed that opal-A has more vicinal silanol groups than opal-CT. Our Gaussian deconvolution show that all types of silica have the same position in the band at  $4500\text{ cm}^{-1}$  (but with variable FWHM). We also observed that the series of four Gaussian components show a rather constant FWHM whatever the type of opal. Hence we propose that the whole series is shifted between the two types, because of the different silica structures hosting water and silanols. This shift can be explained by differences in the bonding of molecular water on silanol groups. The model proposed by Boboň et al. (2011), with various proportions of silanol groups according the structure, can explain this difference.

**Area ratio between the  $5200$  and the  $4500\text{ cm}^{-1}$  bands.** The area of the band at  $4500\text{ cm}^{-1}$  is greater in opal-A and chalcedony than in opal-CT (see Figure IV-4 again). This means that there are more silanol groups in opal-A and chalcedony than in opal-CT. The ratio between the area of the peaks at  $5200\text{ cm}^{-1}$  and  $4500\text{ cm}^{-1}$  is the lowest in chalcedony, intermediate in opal-A samples and the highest in opal-CT (Tableau 10). The fibrous structure of chalcedony explains this low ratio. The voids between silica fibers cannot integrate large amounts of water molecules, in contrast to opals.



The low ratio in opal-A means that there are less water molecules per silanol group in opal-A than in opal-CT. This may be related to their respective structure: opal-A has a structure with true spheres whereas opal-CT is formed of silica nanograins variously organized from random to lepispheres (Fritsch et al., 2006; Gaillou et al., 2008a). The surface-to-volume ratio, is smaller for true spheres than for lepispheres. Therefore, for the same number of silanols per surface, there is fewer silanol available for water adsorption in opal-A than opal-CT. In addition, silanol groups are more abundant in opal-A than in opal-CT. We propose that the amorphous structure of opal-A may generate a framework more susceptible to incorporate silanol groups inside the silica spheres than the more crystallized structure of opal-CT.

### 3. Spectral signification of the CRC (Concavity Ratio Criterion)

The CRC is a quantification of the shapes of the water-related infrared absorption bands in hydrated silica. Accordingly, the visual appearance of the peaks at 5200 and 7000  $\text{cm}^{-1}$  differ depending on the value of the CRC. For the band at 5200  $\text{cm}^{-1}$ , the rather sharp bands with two apparent constituents have a CRC below 0.74, and the broader bands have a CRC above 0.82 (Figure IV-9). The position of the apparent maximum of the bands, as well as the water content, have no noticeable effect on the CRC. Several spectral parameters were investigated to explain CRC variations. FWHM variations of the constitutive Gaussian components proved not to influence the value of the CRC. Hence, only the relative proportion between the Gaussian components of the bands are responsible for CRC variations. By construction, the CRC at 5200  $\text{cm}^{-1}$  is an approximation of the relative proportion of the four Gaussian functions. Among them, one is related to free water (highest frequency) and three to bonded water (low frequencies). Hence, the CRC is an approximation of the proportion of free water and bonded water.

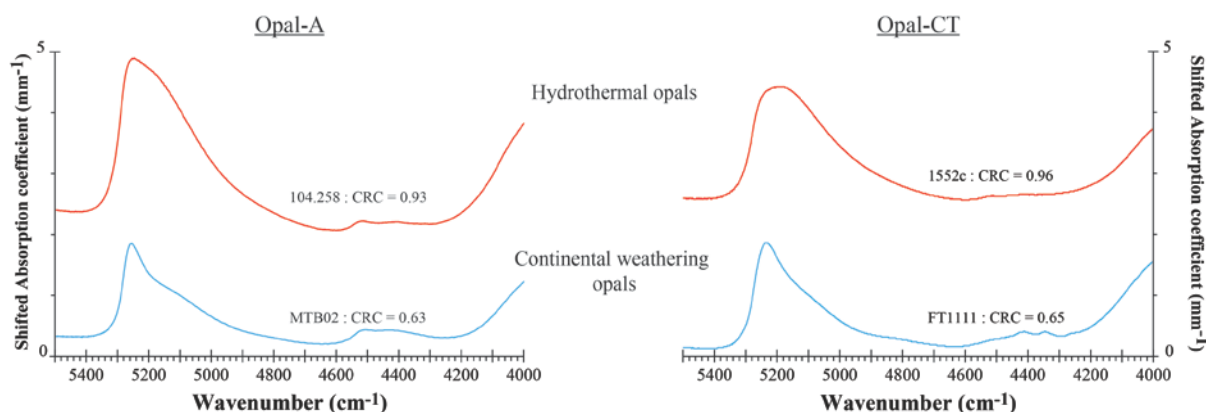


Figure IV-9 : Visual appearance of the band of opal-A and -CT with CRC greater than 0.82 (red) and CRC lesser than 0.74 (blue).

### 4. Relationship between geological environment and infrared bands

The CRC on the band at 5200  $\text{cm}^{-1}$  proved to discriminate between opals from hydrothermal and weathering origin. Figure IV-10 displays a plot of the CRC applied to the band at 5200  $\text{cm}^{-1}$  as a function of the maximum apparent of the same band. This plot clearly discriminates both structure (opal-A, opal-CT and chalcedony) and geological environment (hydrothermal or continental

weathering) of opal formation. As shown on Figure IV-9, the visual aspect of the peaks at 5200 and 7000  $\text{cm}^{-1}$  already provides a good indication of the geological origin of the sample.

This underlines that the geological context somehow influences water incorporation in silica. Christy (2011) shown that hydrothermal treatment in silica gel (considered as opal precursor) increase the silanol proportion in silica gel. Therefore, hydrothermalism is a possible process to increase the relative proportions of free water and bonded water. In the consulted literature about the chemistry of silica, pH and composition of the saturated solution play a significant role in the precipitation of silica (Iler, 1979c). Different pH of the parent solution involves different properties of the surface of silica, e.g., low pH better traps water in the silica (Iler, 1979d). In addition, Kondo et al. (1992) shown that high pH treatment drastically increase the concentration of hydrogen-bonded silanol, that in turn, increases the concentration of available silanol for molecular water adsorption. Further investigations on opals deposits, will constrain the physic-chemical of the parent solution (temperature, pH, composition) and provide additional clues to explain the variation in the NIR signal observed in opals and chalcedony. The evolution of the hydration bands in opals with heating will be investigated in the future, as well as data on synthetic opals grown under well constrained conditions.

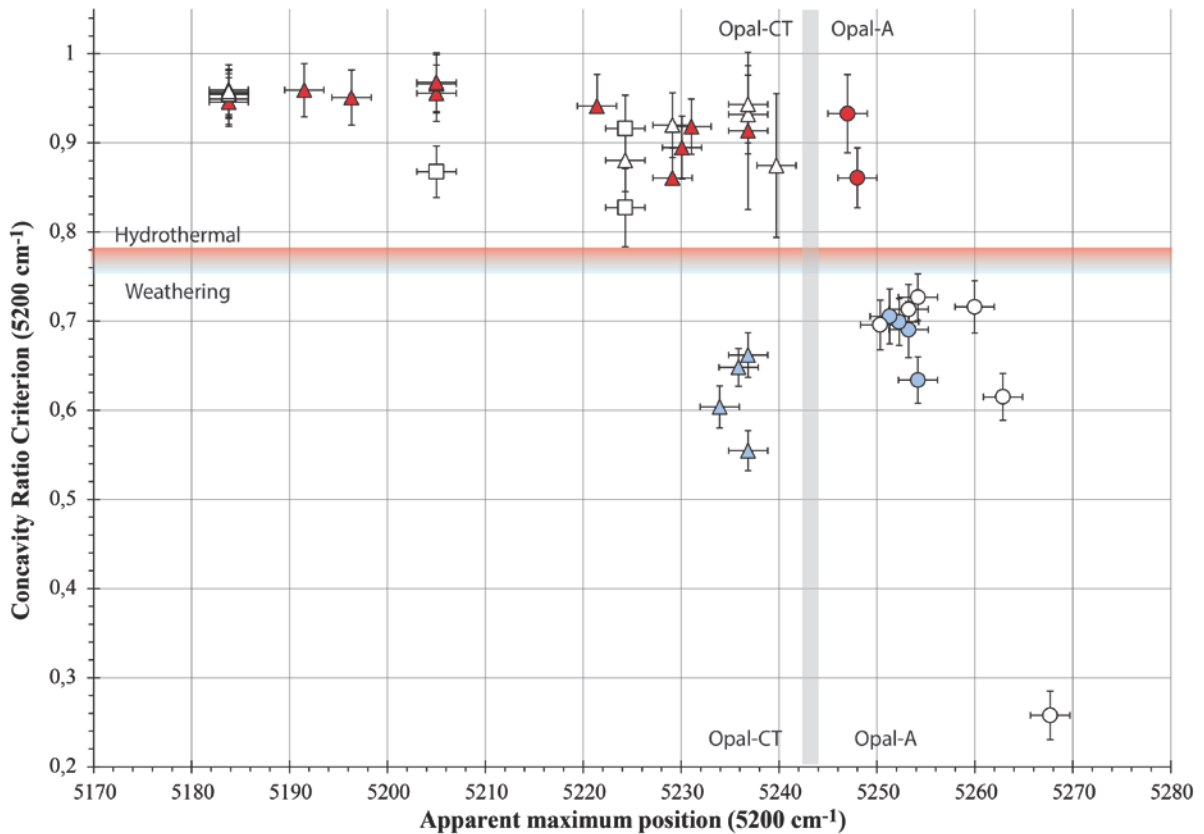


Figure IV-10 : Plot of the Concavity Ratio Criterion (CRC) on the band near 5200  $\text{cm}^{-1}$  as a function of the position of the apparent maximum near 5200  $\text{cm}^{-1}$ . This plot defines four different fields. The X-axis discriminates opal-A (circle) from opal-CT (triangle) and chalcedony (square), and the Y-axis discriminates hydrothermal opal (dark red) and continental weathering opal (light blue).

## **VII- Implications**

This study shows that detailed examination of the infrared signature of hydrated silica helps determine the structure of silica (opal-A, opal-CT, chalcedony) thanks to its influence on the positions of water-related absorption. More, it also helps to interpret the geological environment of formation (hydrothermalism versus continental weathering) for deposits of uncertain or ambiguous geological history. Our investigations also have implications in planetary geology. Hydrated amorphous silica (often referred to as opaline silica) has been detected by infrared spectroscopy on Mars (Milliken et al., 2008; Squyres et al., 2008; Skok et al., 2010; Rice et al., 2013) , and suggested in meteorites (Lee et al., 2015). Our investigations are promising for interpreting the geological origin of these Martian opaline silica deposits. Although spectra obtained from orbit do not have the spectral resolution required for enabling these measurements, these criteria could be used for IR analyses on future rovers (Pilorget et al., 2012; Maurice et al., 2015) which will be less contaminated by atmospheric aerosols than orbital data.

## **VIII- Acknowledgement**

We thank Hervé Loyer and Laurent Lenta, from the Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (CNRS-UMR 6112) for sample preparation and the development of an efficient protocol to cut thin polished section of opal for the analysis. We also thank Erwan LeMenn, Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (CNRS-UMR 6112) for the development and the construction of the sealed cell for the infrared analysis. We are grateful to Emmanuel Fristch, professor at the Institut des Matériaux Jean Rouxel in Nantes (IMN, CNRS-UMR 6502) for many samples provided for this study and for constructive comments on infrared spectra interpretation. We are grateful to Cristiano Ferraris and Jean-Marc Fourcalt, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, France, for providing geyserite samples 46.170 and 104.258.

## 1°) Compléments sur l'article

Dans l'article précédemment présenté, et dans la suite de cette étude, les spectres sont tous convertis en coefficient d'absorption. Cette conversion est détaillée ici.

### a) Méthodes : Traitements numériques des spectres

Pour pouvoir comparer tous les spectres entre eux, il est nécessaire de les traiter numériquement. Avant de faire le calcul des aires, du CRC ainsi que la décomposition\* des spectres en gaussiennes, les spectres sont recalculés pour normaliser les épaisseurs.

#### i) Correction de l'épaisseur

Tous les échantillons ne possèdent pas la même épaisseur. Sachant que, selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est reliée à l'épaisseur, il n'est pas possible d'utiliser directement l'absorbance mesurée pour comparer des spectres différents. L'absorbance est définie selon :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Où  $A$  est l'absorbance,  $I$  est l'intensité après le passage dans l'échantillon et  $I_0$  est l'intensité lumineuse de référence (sans échantillon).

La loi de Beer-Lambert a été définie par Bouguer (1729) puis reprise par Lambert (1760) et Beer (1852) selon l'expression :

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption et  $l$  est l'épaisseur traversée par le rayonnement.

Donc :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l}$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha l$$

$$\ln(x) = 2.303 \log(x)$$

$$2,303 \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha l$$

$$2,303 A = \alpha l$$

---

\* Dans l'article, c'est le terme déconvolution qui est utilisé, mais cette opération est bien une décomposition. Il a été choisi de laisser l'article tel que soumis.

$$\alpha = \frac{2,303 A}{l}$$

La loi de Beer-Lambert est parfois exprimée sous forme d'une puissance de 10 ( $10^x$ ) au lieu d'une exponentielle. Dans ce cas, le coefficient d'absorption perd son facteur 2,303. Dans les deux cas, les relations entre les résultats sont équivalentes, seules leurs valeurs varient. Dans la littérature consultée, rien ne permet de contraindre judicieusement l'une ou l'autre des variantes. Dans ce cas, le choix a été de garder la relation telle qu'énoncer dans les travaux initiaux. Le lecteur devra prendre garde lors de la comparaison éventuelle des résultats de cette étude avec une autre que celles-ci utilisent la même méthode de conversion.

Cette expression est celle utilisée pour convertir l'absorbance en coefficient d'absorption (dont l'unité est le  $\text{mm}^{-1}$  ou  $\text{cm}^{-1}$  selon l'unité d'épaisseur utilisée). Ceci permet de s'affranchir des variations d'épaisseur. Cependant, l'utilisation de cette conversion est viable seulement si les matériaux étudiés suivent la loi de Beer-Lambert.

Langer et Flörke (1974) ont démontré que cette loi est applicable pour les opales de type  $A_N$  en montrant que l'absorbance est linéairement reliée à l'épaisseur pour des épaisseurs supérieures à 100  $\mu\text{m}$ . Ils appliquent également les résultats aux opales CT.

Pour vérifier si l'utilisation de la conversion est fiable, un échantillon d'opale (opale-A du Honduras) a été taillé selon 5 épaisseurs différentes (150, 236, 470, 500 et 520  $\mu\text{m}$  ; Figure IV-11). L'aire de la bande est calculée et mise en relation avec l'épaisseur. Sachant que pour un même échantillon, le coefficient d'absorption pour une même bande est constant, la relation entre l'aire de cette bande et l'épaisseur doit être linéaire.

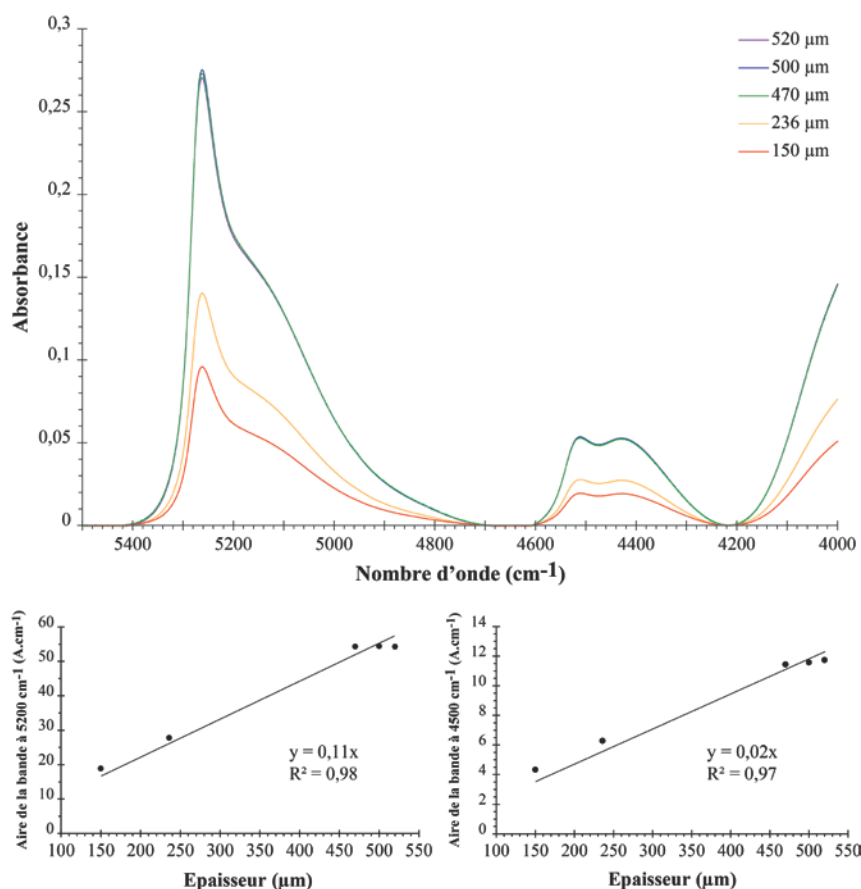


Figure IV-11 : En haut, spectres en absorbance de l'échantillon 785 (opale-A du Honduras), taillée selon 5 épaisseurs différentes. En bas, relation entre les aires (en absorbance par  $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes à 5200  $\text{cm}^{-1}$  (à gauche) et 4500  $\text{cm}^{-1}$  (à droite) et l'épaisseur (en  $\mu\text{m}$ ). La proportionnalité montre que la loi de Beer-Lambert s'applique.



Dans le cas des bandes à  $5200\text{ cm}^{-1}$  et  $4500\text{ cm}^{-1}$ , l'aire est reliée linéairement à l'épaisseur avec une erreur acceptable (Figure IV-11). Sachant que la bande vers  $7000\text{ cm}^{-1}$  est composée d'harmoniques et combinaisons des composantes des bandes à  $4500\text{ cm}^{-1}$  et  $5200\text{ cm}^{-1}$ , il est raisonnable de considérer que la linéarité démontrée pour les bandes à basse fréquence soit également applicable à la bande à  $7000\text{ cm}^{-1}$ .

La loi de Beer-Lambert s'appliquant à l'opale, la conversion des spectres en coefficient d'absorption suivant la relation démontrée précédemment est donc justifiée.

#### b) Résultats : relation du CRC avec l'épaisseur de l'échantillon

Dans l'article, nous montrons que pour une population homogène d'échantillons, le Concavity Ratio Criterion (CRC) ne varie pas en fonction de la concentration en eau totale des opales. Il est également judicieux de vérifier si, pour un même échantillon, le CRC est stable selon l'épaisseur de l'échantillon. Bien qu'il soit démontré précédemment que la conversion en coefficient d'absorption est applicable (et que, par conséquent, les spectres sont corrigés de leur épaisseur), le CRC pourrait être affecté par l'épaisseur. Sur l'échantillon 785 (opale-A du Honduras) qui a été taillé selon 5 épaisseurs différentes, le CRC a été calculé sur les spectres corrigés de leur épaisseur. La Figure IV-12 montre que les variations du CRC en fonction de l'épaisseur sont négligeables. Ceci démontre que le CRC n'est pas affecté par l'épaisseur de l'échantillon.

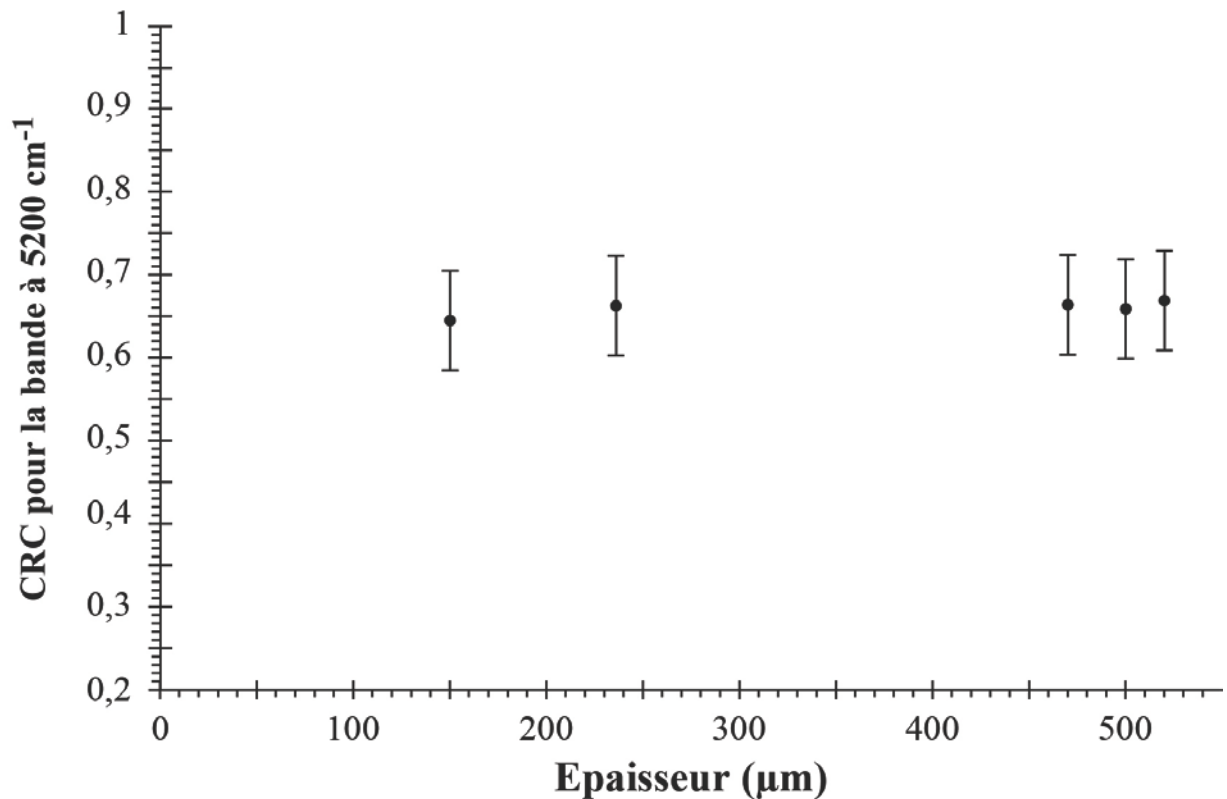


Figure IV-12 : Evolution du Concavity Ratio Criterion (CRC) appliquée à la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. La valeur du CRC n'est pas affectée par l'épaisseur de l'échantillon.

### III- Evolution de l'hydratation des silices avec la température

Les diverses formes d'eau contenues dans les silices réagissent différemment à une augmentation de la température. Des études montrent que la bande entre 3200 et 3750  $\text{cm}^{-1}$  devient plus étroite avec l'augmentation de la température, et qu'elle s'accompagne de l'apparition ou l'augmentation d'un pic fin à 3547  $\text{cm}^{-1}$  (et de son harmonique vers 7326  $\text{cm}^{-1}$ ), caractéristique de la présence de groupements silanols isolés. Le chauffage induit également une disparition progressive des composantes plus basses fréquences de cette bande, impliquant une perte de l'eau moléculaire (McDonald, 1958; Young, 1958; Segnit et al., 1965; Van Cauwelaert et al., 1970; Morrow et Cody, 1973; Morrow et al., 1976; Hoffmann et Knözinger, 1987). Le pic à 3547  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas visible avant le chauffage à cause de la proximité des molécules d'eau adsorbées sur la surface. En effet, la proximité de molécules change la configuration des groupements de surface impliquant un décalage des bandes caractéristiques de ces groupements (McDonald, 1958).

L'étude précise des espèces d'eau contenues dans les opales a été effectuée par Boboň et al. (2011). Il montre que les groupements silanols liés (par liaison hydrogène) à des molécules d'eau sont principalement de type germinal (2 groupements OH liés au même silicium) pour les opales-CT, alors qu'ils sont principalement vicinaux (groupements silanols voisins) pour les opales-A. Cette étude montre des changements après un chauffage à 200°C et 750°C. Par contre, les auteurs ne détectent pas précisément les changements du type d'hydratation dans les opales.

Ici, le but est de mieux comprendre l'évolution des bandes d'hydratation avec la température sur des silices amorphes naturelles. Ce type de protocole permet de mieux comprendre l'agencement des différents types d'eau dans les silices. Cette étude est focalisée sur les bandes à 4500  $\text{cm}^{-1}$  et 5200  $\text{cm}^{-1}$ , car la bande vers 7000  $\text{cm}^{-1}$  est composée de différents harmoniques et combinaisons des vibrations des groupements OH contenus dans les silanols et l'eau moléculaire, ce qui rend difficile son interprétation. Il a été choisi le même échantillonnage que pour l'étude précédente (présentée dans l'article) afin de mieux comprendre la signification physique des critères spectraux précédemment établis.

## 1°) Protocole expérimental

Tous les échantillons sont chauffés dans un creuset en alumine individuel dans un four Thermolyne 47900 de 920 W permettant de chauffer jusqu'à 1100 °C. Sur les 39 échantillons utilisés dans l'étude précédente, 36 ont été chauffés et analysés. Le protocole expérimental mis en place vise à éviter plusieurs artefacts expérimentaux potentiels :

### a) Variations du coefficient d'absorption de l'eau avec la T°

Pour comparer les bandes infrarouges, il est nécessaire que tous les spectres soient pris dans les mêmes conditions. Tous les spectres sont donc d'abord pris à température ambiante. Ceci permet également d'éviter les variations des coefficients d'absorption de l'eau dans les minéraux avec la température observé par Zhang et al. (2007).

### b) Elaboration d'une cellule scellée

Les silices amorphes hydratées ont la propriété de se réhydrater via l'humidité de l'atmosphère (Segnit et al., 1965; Graetsch et al., 1985; Bartoli et al., 1990). Pour étudier l'évolution de l'hydratation dans les silices en fonction de la température, il est donc nécessaire d'éviter toute réhydratation pendant le refroidissement, et donc de maintenir les échantillons dans un environnement neutre et sec. Pour cela, une cellule scellée a été créée par Erwan Le Menn. Cette cellule, adaptée au spectromètre, est composée de deux fenêtres saphir (qui n'absorbent pas dans les longueurs d'onde qui nous intéressent) ainsi que de deux valves permettant de créer une atmosphère ou un flux dans la cellule (Figure IV-13). Après chaque chauffage, les échantillons sont introduits dans la cellule sous un flux continu d'argon. La cellule est ensuite scellée avec une pression légère d'argon pour détecter toute fuite. Cette cellule permet de garder les échantillons stables sans réhydratation entre les chauffages et analyses. Les échantillons sont très légèrement inclinés dans la cellule pour éviter les interférences dues à l'épaisseur.

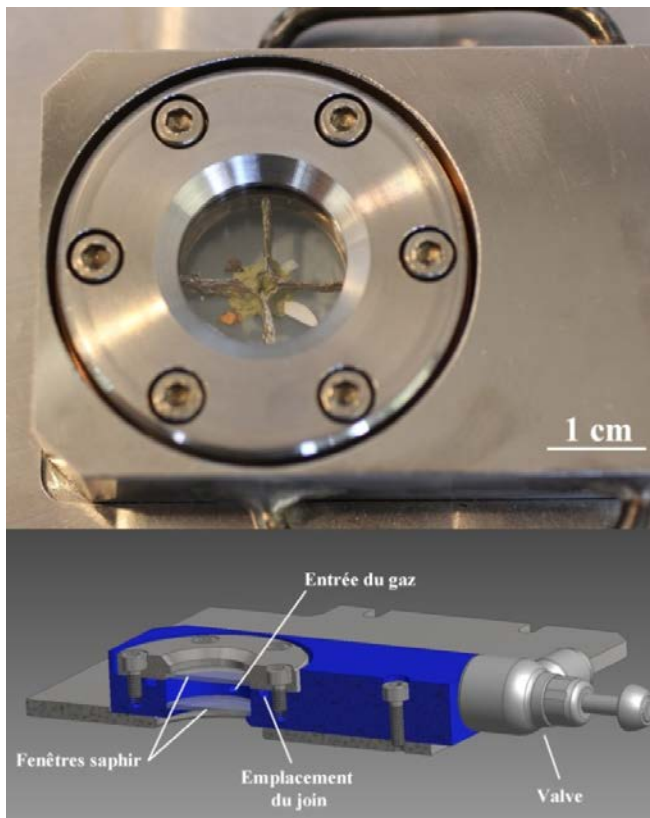


Figure IV-13 : Cellule scellée conçue pour l'expérience. En haut, photographie de la cellule avec 4 échantillons. En bas, schéma de la cellule en coupe longitudinale (schéma : E. Le Menn).

### c) Températures des paliers

Les chauffages effectués sous condition atmosphérique, ainsi que les analyses thermogravimétriques présentées précédemment, montrent que la principale perte d'eau s'effectue majoritairement entre 250 et 600°C. Cette plage de température doit donc être échantillonnée de manière plus précise pour suivre l'évolution des bandes infrarouges d'hydratation. Les paliers suivants ont été choisis : 25°C (température ambiante), 150°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 700°C, 850°C et 1000°C.

### d) Temps de chauffage

Le temps de chauffage est le facteur le plus limitant pour ce type d'étude. En effet, pour un échantillonnage aussi important que celui utilisé dans cette étude, un temps de chauffage long n'aurait pas permis d'analyser une quantité suffisante d'échantillons. De plus, dans la littérature, aucune procédure précise n'existe pour le chauffage des silices. Seul Thomas et al. (2007) a estimé un coefficient de diffusion de l'eau dans les opales (australiennes). Mais cette estimation s'appuie sur diverses hypothèses et un modèle de structure difficilement applicable à toutes les silices.

Le temps de chauffage a donc été choisi par souci de calendrier, et tous les échantillons ont été chauffés durant le même temps (pour pouvoir comparer les spectres entre les différents échantillons). Le temps de chauffage a été choisi à 3h.

### e) Chauffage sous flux ou en atmosphère ?

Durant le chauffage, l'eau libérée par les échantillons peut interagir avec la silice et ainsi provoquer des réactions sur les bandes étudiées. Pour cela, il est judicieux de vérifier s'il est nécessaire de chauffer sous flux d'argon ou en atmosphère normale. Dans ce but, deux parties d'un même échantillon ont subi le cycle total de chauffage. La première partie a été chauffée dans les conditions atmosphériques, et la seconde a subi le même cycle sous un flux d'argon permettant de renouveler le gaz toutes les minutes.

Les spectres corrigés de l'épaisseur présentent les mêmes caractéristiques selon le chauffage en conditions atmosphériques ou sous flux d'argon (Figure IV-14). Les bandes disparaissent au même palier de température et les aires de ces bandes sont comparables. Le chauffage sous flux d'argon ou en condition atmosphérique n'influe pas sur les résultats. Par simplicité, il a été choisi de faire tous les chauffages en condition atmosphérique.

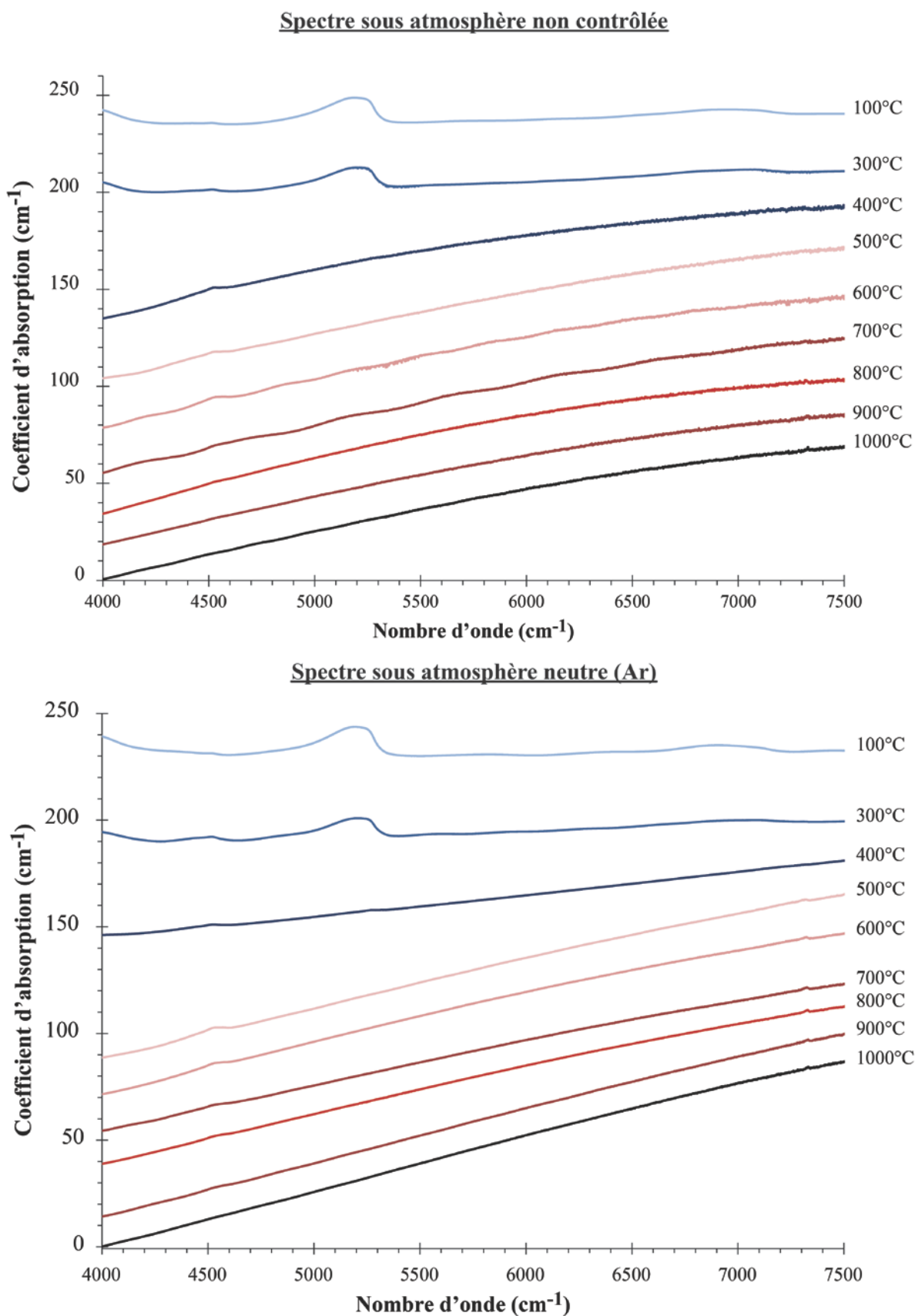


Figure IV-14 : Spectres en coefficient d'absorption de l'échantillon 1545 chauffé en condition atmosphérique et sous flux d'argon.



## 2°) Résultats

### a) Evolution de la position du maximum apparent

Dans la première partie de ce chapitre, la position du maximum apparent de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  a été définie comme le critère spectral le plus efficace pour différencier la structure des opales. Par la suite, nous nous focaliserons donc sur cette bande, avec des compléments sur la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$ .

La position du maximum apparent de cette bande se décale vers les plus hautes fréquences durant le chauffage. Toutes les silices montrent ce décalage. La limite observée entre les opales-A et -CT dans la partie précédente est définie vers  $5244\text{ cm}^{-1}$ . Pour les opales-A (qui ont toujours la position de leur maximum apparent supérieure à la limite), le maximum apparent reste à une fréquence supérieure à  $5244\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-15 et Figure IV-16). Pour les opales-CT et les calcédoines (qui ont toujours la position de leur maximum apparent inférieure à la limite), leurs maxima apparents se décalent vers la limite et la dépassent (Figure IV-15 et Figure IV-16).

Cependant, le décalage de cette bande s'opère de manière différente selon l'échantillon. Dans la majorité des cas (23 échantillons sur les 36, toutes les opales-A et calcédoine, ainsi que pour 10 opales CT ; 1553, 493, 1543a, 1543b, 1543c, 1552a, 1552b, 1552c, 1552d, Gi848), la bande est stable entre la température ambiante et environ  $300^{\circ}\text{C}$ , puis se décale jusqu'à environ  $600^{\circ}\text{C}$  avant de disparaître (Figure IV-16 en haut). Dans certaines opales-CT (échantillons 928, 1085, 1545, 1547, 1549, 43l, 52l, 1551, YM12), le décalage s'opère principalement entre 25 et  $300^{\circ}\text{C}$ , puis le décalage est progressif jusqu'à disparition de la bande (Figure IV-16 au milieu). En ce qui concerne les dernières opales (provenant toutes les 4 de Wegel Tena ; 208, FT1111, WT86 et VTB), le décalage est progressif sur toute la gamme de température (Figure IV-16 en bas).

Dans toutes les silices, le maximum apparent atteint des fréquences proches de  $5270\text{ cm}^{-1}$ .

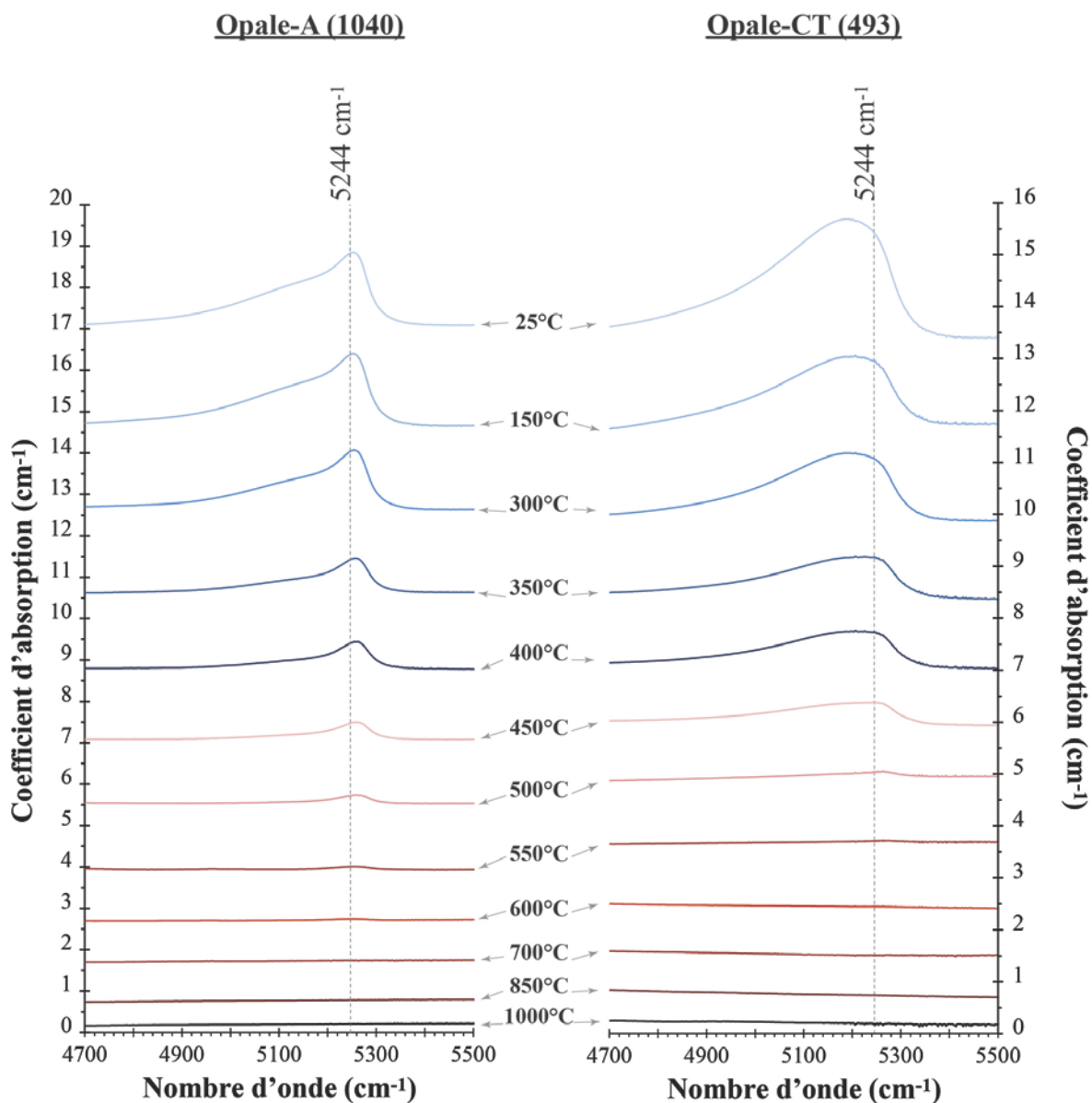


Figure IV-15 : Décalage du maximum apparent observé pour les opales-A et -CT durant le chauffage. Les spectres sont décalés verticalement pour faciliter la lecture. Les opales-A (ici, l'exemple de l'échantillon 1040) montrent un décalage de leur maximum apparent vers les hautes fréquences, ce qui les éloigne de la limite définie dans l'étude précédente (5244 cm<sup>-1</sup>). Pour les opales-CT, le décalage de leur maximum apparent vers les hautes fréquences induit un dépassement de la limite.

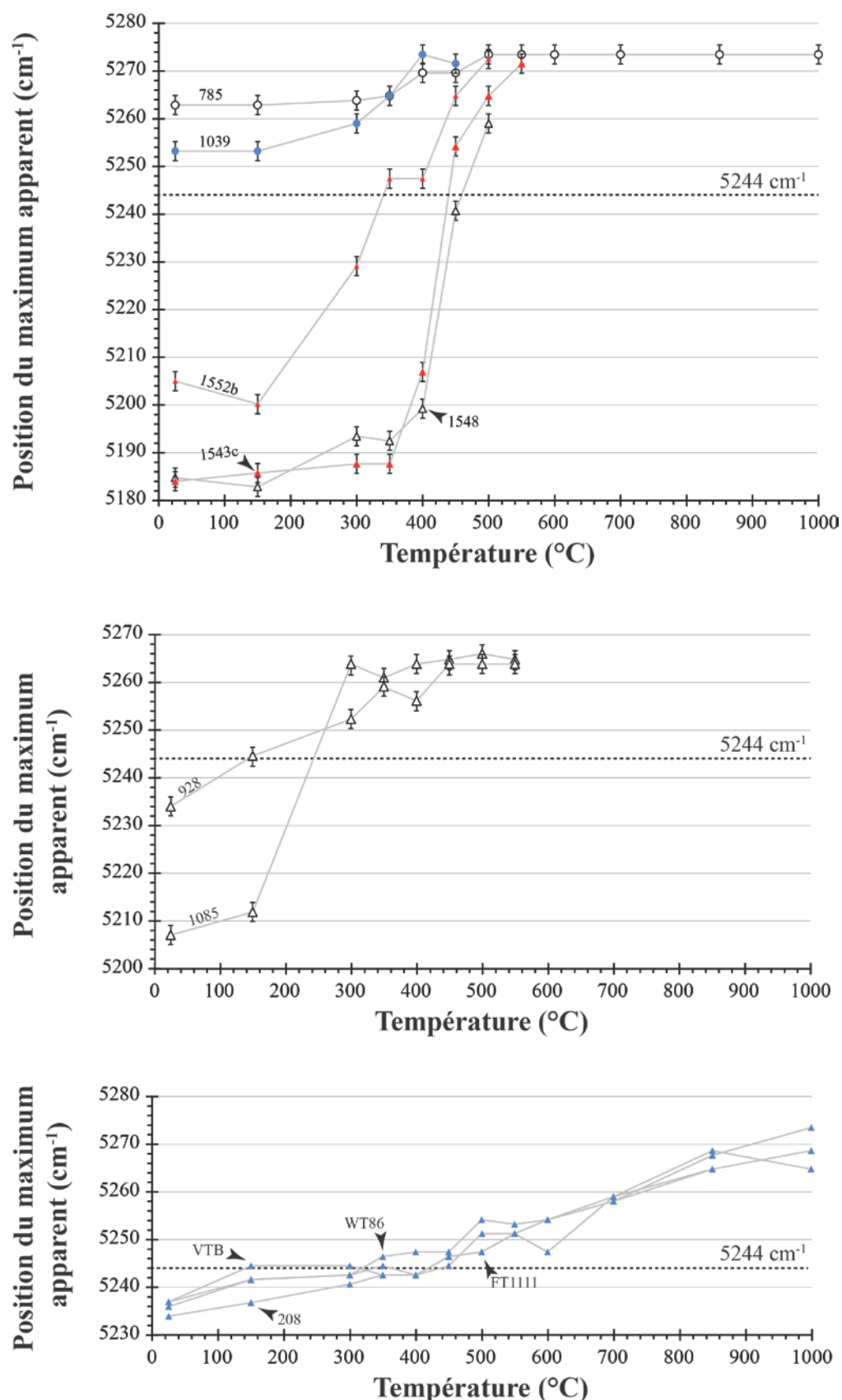


Figure IV-16 : Types d'évolution de la position du maximum apparent. En haut, évolution observée dans la majorité des cas (exemples choisis pour faciliter la lecture). Au milieu, évolution observée dans certaines opales-CT (exemples choisis ; disparition de la bande à partir de 550°C). En bas, évolution des opales-CT de Wegel Tena. Les figurés et code couleur correspondent à ceux définis dans la partie précédente : triangle = opale-CT, rond = opale-A, couleur pour la géologie.

## b) Evolution des aires

 i) Bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$ 

La bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la présence de groupements silanols, subit 2 principaux types de variation en fonction de la température. Toutes les opales (-A ou -CT) montrent le même comportement : aucun changement significatif entre la température ambiante et  $150^\circ\text{C}$ . Ensuite, la bande gagne en aire pour atteindre un pic d'intensité entre  $350$  et  $550^\circ\text{C}$  (Figure IV-17). Seul l'échantillon 1547 montre ce pic d'intensité à  $150^\circ\text{C}$ . L'aire de la bande peut être multipliée par plus de 20 fois pendant le chauffage. Il est important de noter que toutes les opales venant du gisement de Wegel Tena montrent l'augmentation de la bande la moins importante. Aucune corrélation entre la température où l'aire est maximale, le pourcentage d'augmentation de l'aire, la structure de l'opale (-A ou -CT) ou son environnement de genèse n'a été trouvée.

Le comportement de cette bande dans les calcédoines est différent. L'aire de la bande diminue progressivement avec la température, avec parfois un plateau de stabilité vers  $150^\circ\text{C}$ .

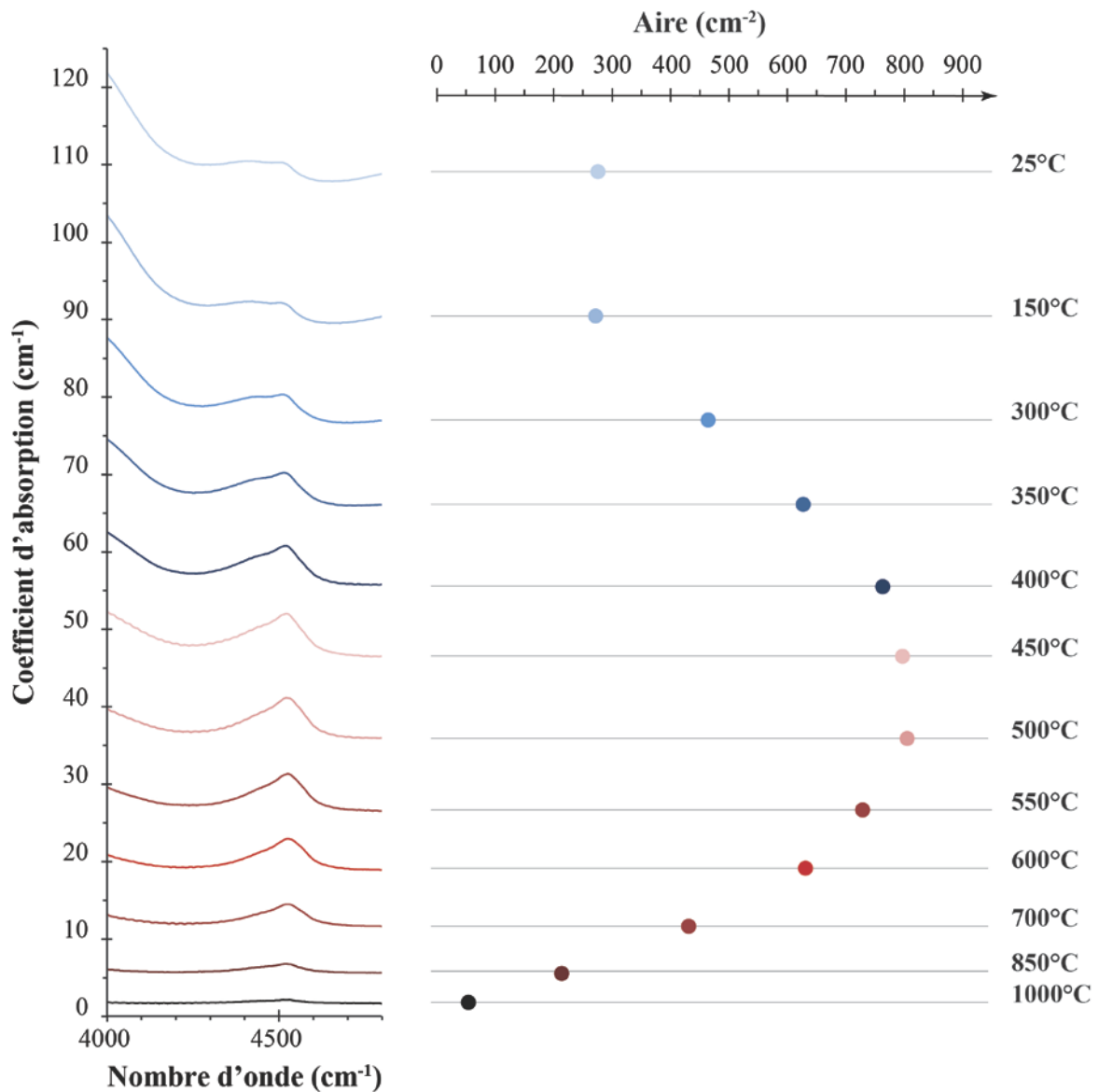


Figure IV-17 : Evolution de l'aire de la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  avec la température dans les opales (ici, échantillon MTB01). À gauche, les spectres en coefficient d'absorption (décalés verticalement par souci de lisibilité) de cette bande. À droite, aire de la bande mesurée aux différentes températures.

ii ) Bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$ 

La bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'eau moléculaire, subit également une évolution avec l'augmentation de la température. 3 comportements différents ont été observés. La réaction la plus commune (23 échantillons sur 36) : stabilité de l'aire de la bande jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ , suivie d'une baisse jusqu'à  $500\text{-}600^\circ\text{C}$  (Figure IV-18). La bande est ensuite absente jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  (donc une aire nulle). Ce comportement est observé pour toutes les opales-A et calcédoine, ainsi que pour 10 opales CT (échantillons : 1553, 493, 1543a, 1543b, 1543c, 1552a, 1552b, 1552c, 1552d, Gi848).

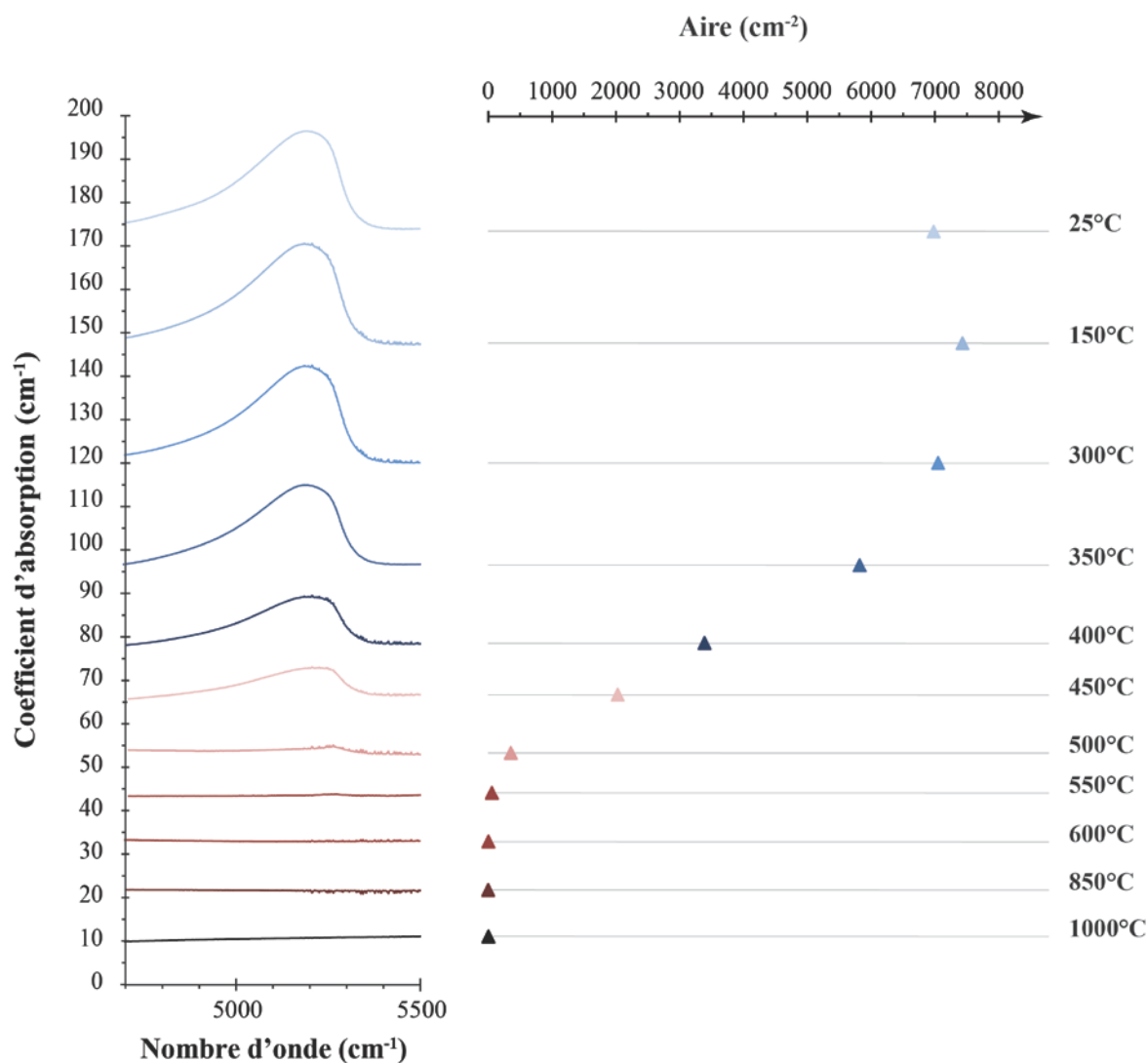


Figure IV-18 : Evolution de l'aire de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  observée pour l'opale 1543b. Cette opale CT montre le comportement le plus observé dans les opales. À gauche, les spectres en coefficient d'absorption (décalés verticalement par soucis de présentation). À droite, l'aire de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température.

Le second type de réaction de cette bande consiste en une baisse importante de l'aire jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  suivie d'une diminution progressive jusqu'à sa disparition (Figure IV-19). Dans ces échantillons, la petite augmentation de l'aire dans les températures de  $400\text{-}450^\circ\text{C}$  est significative. Ce comportement est visible dans 9 des 23 opales CT (échantillons 928, 1085, 1545, 1547, 1549, 43l, 52l, 1551, YM12).



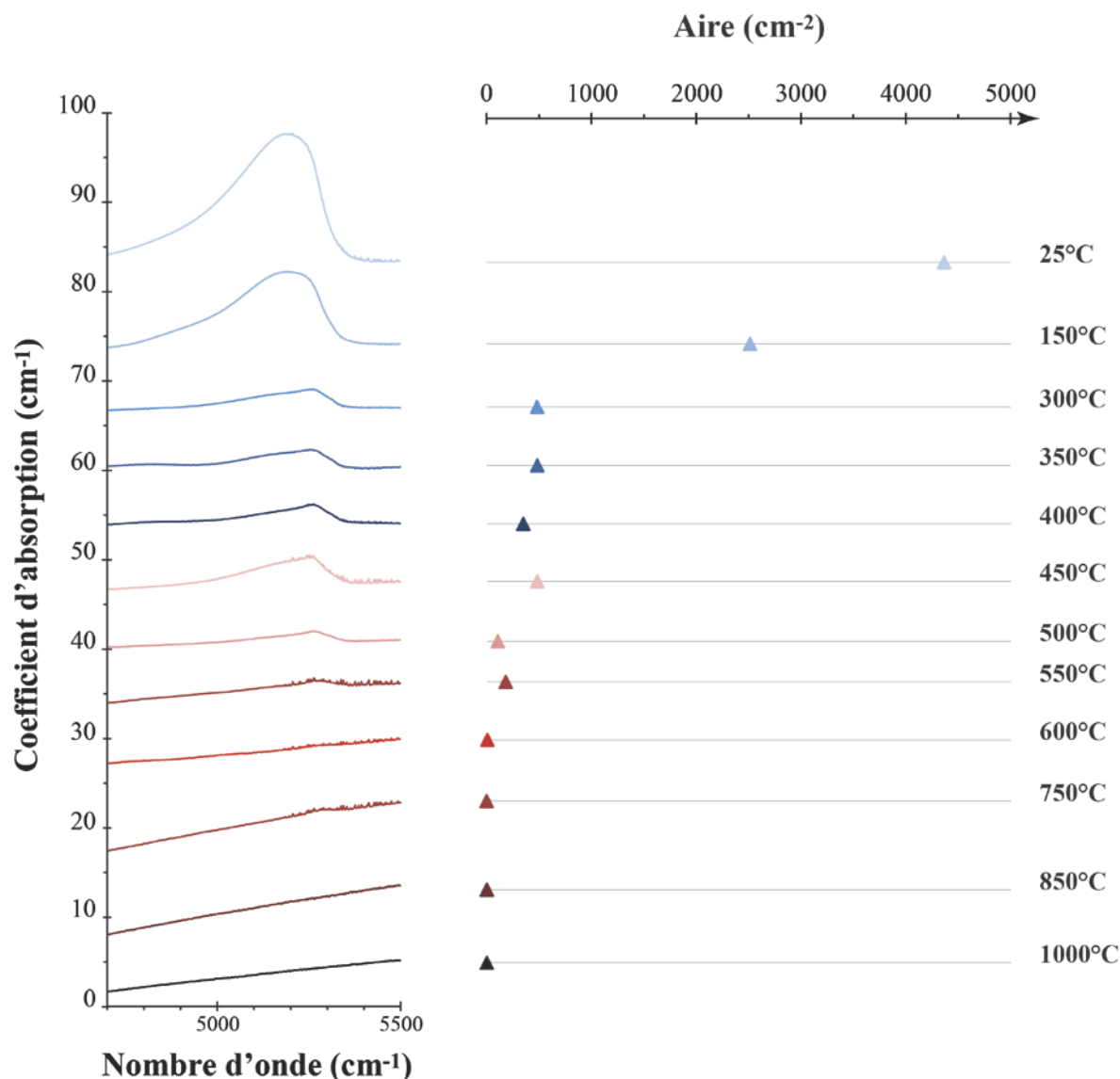


Figure IV-19 : Evolution de l'aire de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  observée sur 9 des 23 opales CT (ici, exemple de 1085). À gauche, les spectres en coefficient d'absorption (décalés verticalement par souci de présentation) et à droite, les aires correspondantes pour chaque température.

Le troisième comportement observé est visible sur 4 opales CT (provenant de Wegel Tena ; Figure IV-20). La réaction consiste en une diminution progressive de l'aire de cette bande en fonction de la température.

Les aires des bandes montrent des évolutions différentes. La bande spécifique aux groupements silanols ( $4500\text{ cm}^{-1}$ ) dans les opales montre, dans la majorité des cas, une augmentation significative de son aire jusqu'à  $450\text{--}550^\circ\text{C}$ , avant de diminuer jusqu'à disparaître. Les calcédoines montrent une diminution progressive jusqu'à disparition de cette bande. La bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'eau moléculaire, montre des comportements différents. Cette bande, dans la majorité des cas, subit une baisse de son aire restreinte aux températures entre  $300$  et  $600^\circ\text{C}$  (23 échantillons sur 36). Dans les autres cas, soit cette baisse a lieu dès le début du chauffage (entre  $25$  et  $300^\circ\text{C}$ , 9 sur 36 échantillons), soit la diminution de son aire est progressive pendant tout le chauffage (4 sur 36 échantillons).

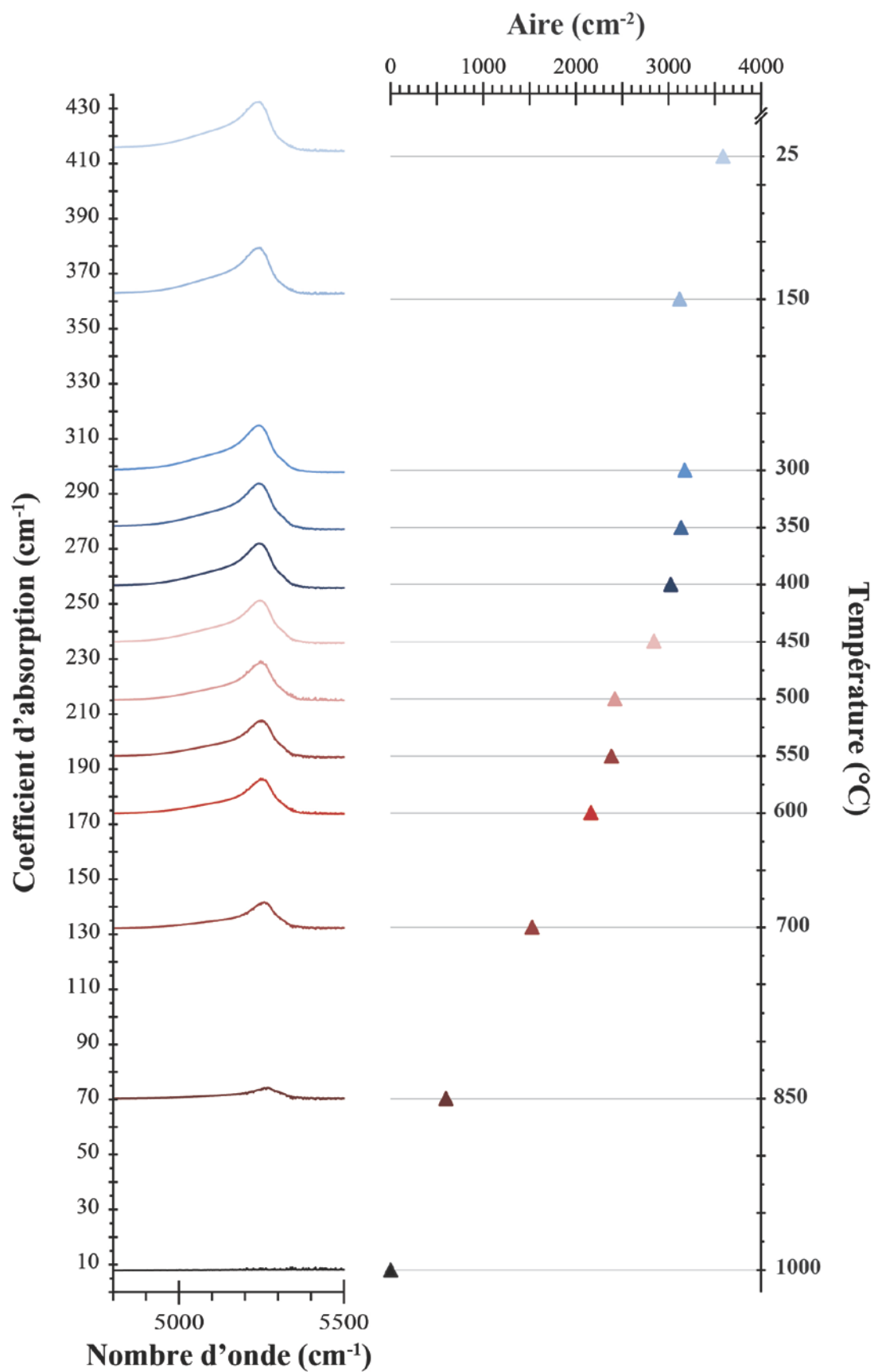


Figure IV-20 : Evolution de l'aire de la bande à 5200 cm<sup>-1</sup> observée dans les 4 opales de Wegel Tena (ici, exemple de VTB). À gauche, les spectres en coefficient d'absorption (décalés verticalement par souci de présentation) et à droite, les aires correspondantes pour chaque température.

## c) Evolution de la forme des bandes

Durant le chauffage, les bandes d'absorption subissent des variations de forme qui indiquent des changements dans la configuration des molécules impliquées.

 i ) Bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$ 

Pour toutes les opales-A, la forme est stable jusqu'à  $150\text{-}300^\circ\text{C}$ . Ensuite, la bande augmente en intensité dans les plus hautes fréquences et subit une diminution d'intensité dans les plus basses fréquences. La composante à plus haute fréquence, qui augmente durant le chauffage, est une bande asymétrique avec une traine allant jusqu'à  $4200\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-21). Le maximum de cette bande est à  $4530\text{ cm}^{-1}$ .

Pour toutes les opales-CT, la forme est également stable jusqu'à  $150\text{-}300^\circ\text{C}$ . Ensuite, le même processus de sélection des plus hautes fréquences s'opère. Cette bande est également asymétrique, mais la bande paraît composée d'un doublet. Le maximum est à  $4560\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-21).

Pour les calcédoines, la forme de la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  varie jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (en sélectionnant les hautes fréquences comme précédemment) mais ne varie pas ensuite.

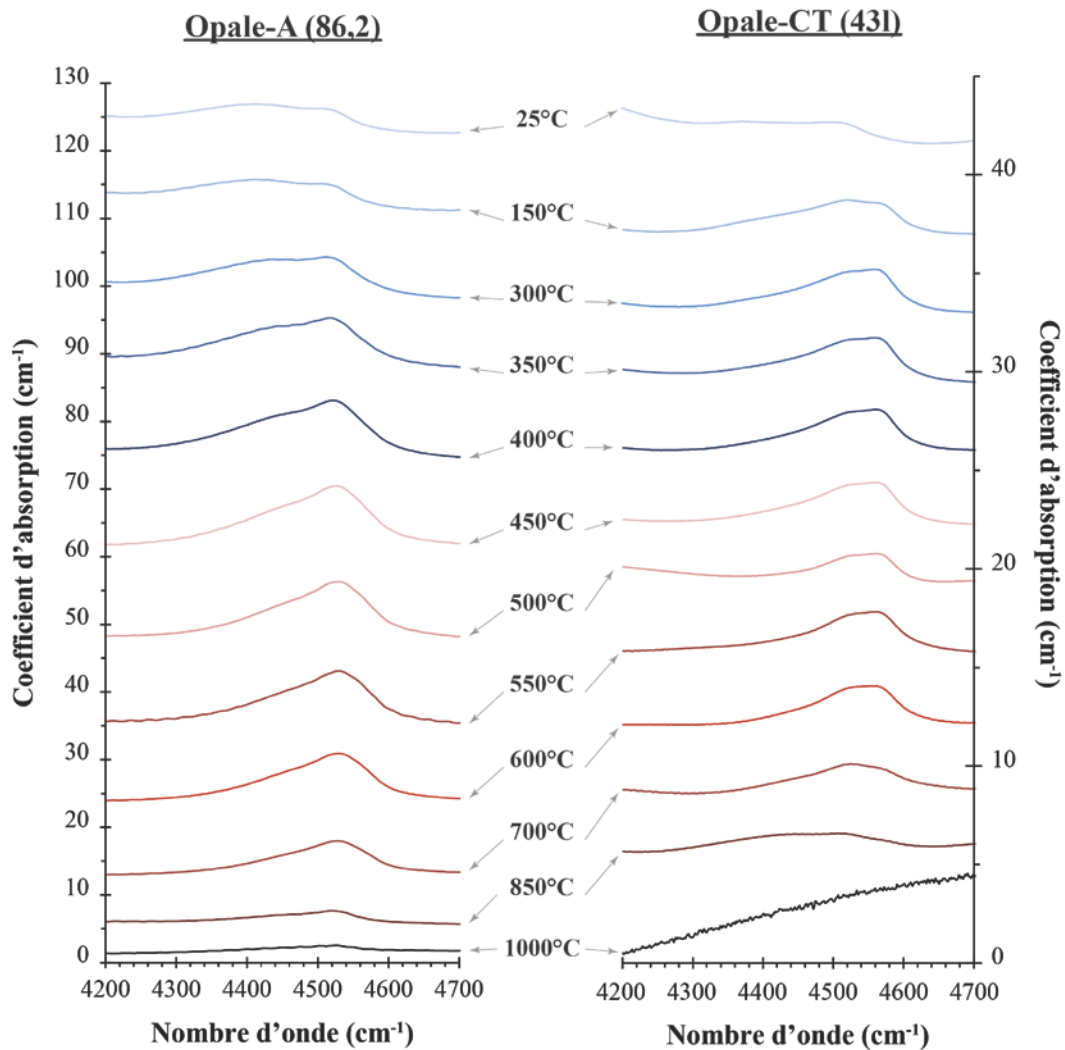


Figure IV-21 : Evolution de la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  dans les opales-A (exemple de 86,2 à gauche) et dans les opales-CT (exemple de 431, à droite) en fonction de la température. Les spectres sont décalés verticalement pour faciliter la lecture. La bande perd ses composantes de basse fréquence tout en augmentant dans les plus hautes fréquences. La forme de la bande dans les plus hautes fréquences est différente selon la structure.

ii ) Bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$ 

La bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  évolue en fonction de la température. Dans les opales, cette bande perd sa composante basse fréquence durant le chauffage. Dans les opales-A, cette composante diminue entre 25 et  $400^\circ\text{C}$  (Figure IV-22). Dans les opales-CT, deux types de comportement sont visibles. Certaines opales-CT ne montrent pas de changement de forme selon la température (16 sur 23, Figure IV-22), alors que d'autres subissent une diminution de la composante basse fréquence semblable aux opales-A (7 sur 23). Dans les calcédoines, cette bande ne change pas de forme durant le chauffage.

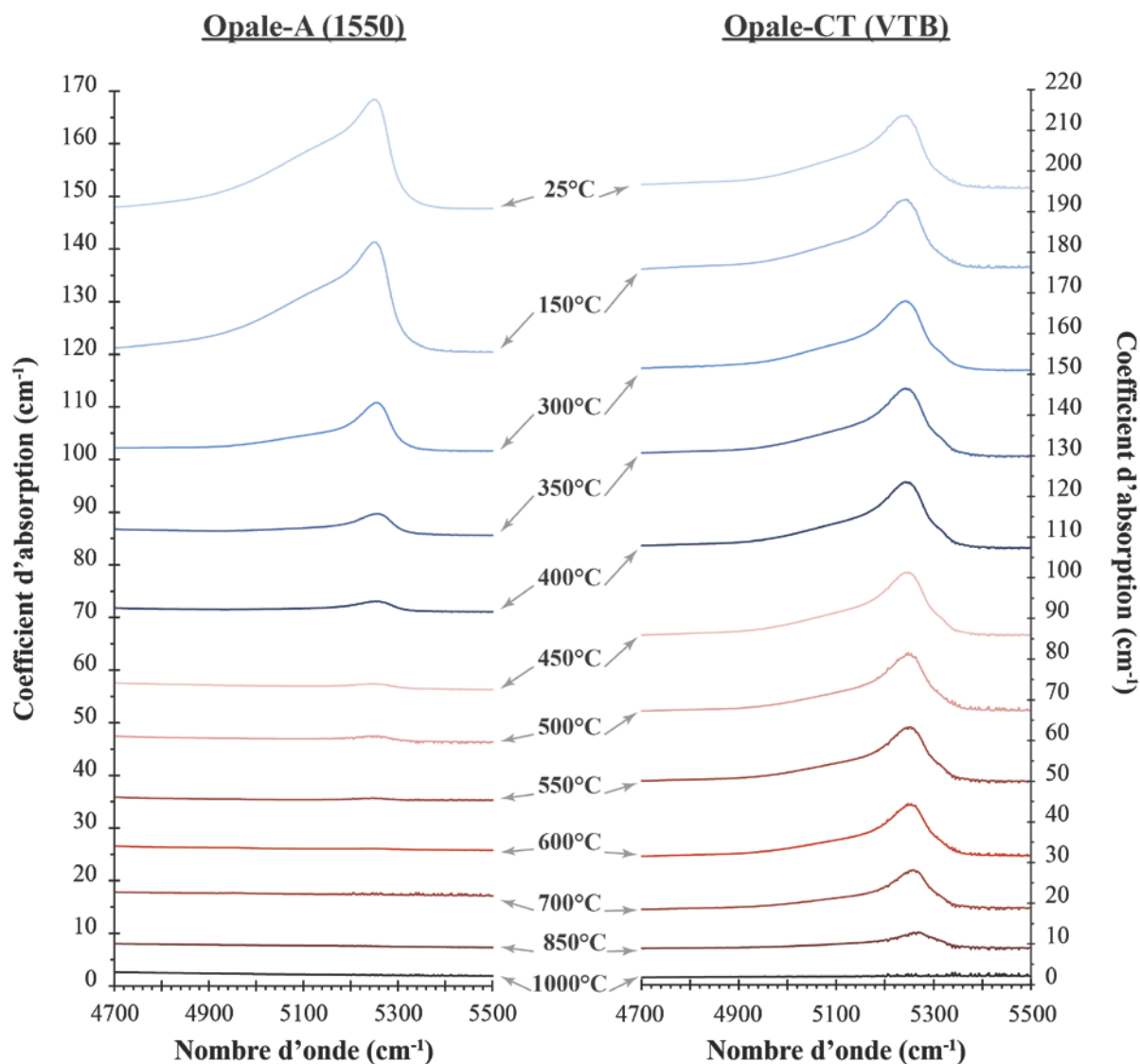


Figure IV-22 : Evolution de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température. Les opales-A et quelques opales-CT montrent toutes le même comportement (à gauche), mais les opales-CT restantes montrent une stabilité dans leur forme (à droite).

Ces variations dans la forme des bandes impliquent une évolution du CRC durant le chauffage. En effet, le CRC (Concavity Ratio Criterion, décrit dans la partie précédente) quantifie de manière géométrique la forme de la bande dans les basses fréquences. Une diminution de la composante basse fréquence de la bande implique une baisse du CRC. Dans le cas des opales-A et de quelques opales-CT (3 sur 23) qui montrent une diminution progressive de la composante basse fréquence, le CRC diminue

également. Le CRC devient donc nul lors de la disparition de cette composante jusqu'à la disparition de la bande.

Les opales montrant une baisse progressive de la composante basse fréquence, le CRC diminue progressivement jusqu'à 0 (absence de la partie basse fréquence). Ensuite, le CRC reste nul jusqu'à disparition de la bande (impliquant un  $CRC=1$ , qui n'est pas une valeur pertinente vu que la bande est absente, Figure IV-23).

Pour les opales-CT montrant une forme invariable, le CRC réagit de deux façons distinctes. Certaines opales-CT (10 sur 23) montrent un CRC stable jusqu'à des hautes températures. Ensuite, ils subissent une baisse drastique (sur 100°C ou 150°C d'intervalle) avant la disparition de la bande (Figure IV-23). Les opales-CT restantes (10 sur 23) qui montraient une forme stable possèdent un CRC qui diminue de manière continue jusqu'à la disparition de la bande (Figure IV-23).

Pour les calcédoines, le CRC est stable jusqu'à la disparition de la bande.

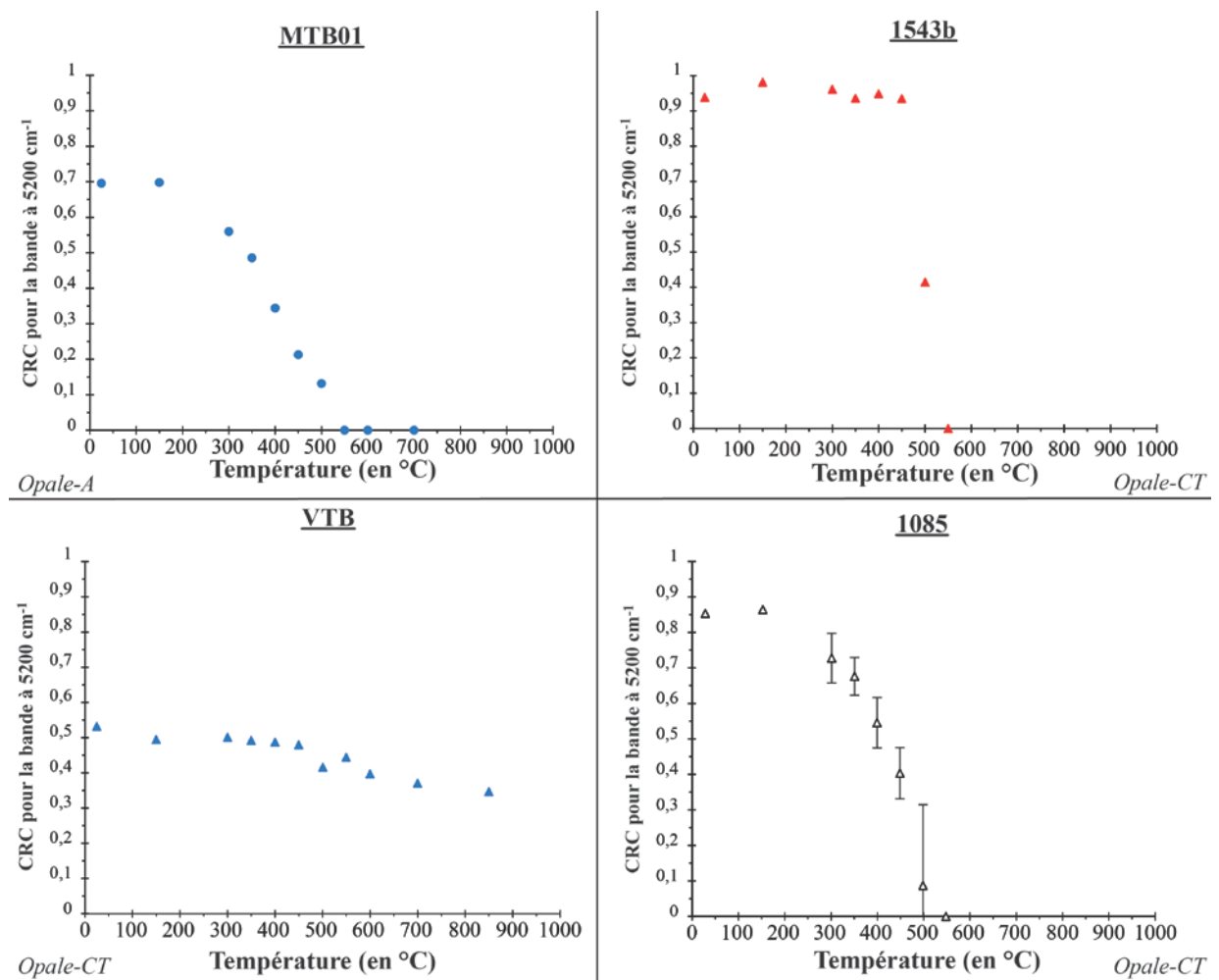


Figure IV-23 : Evolution du CRC à 5200  $\text{cm}^{-1}$  pendant le chauffage. Les couleurs des figurés correspondent à leur environnement de genèse (comme définit dans la première partie). Le CRC diminue lentement jusqu'à devenir nul pour les opales-A et certaines opales-CT (exemple de l'échantillon MTB01 pour les opales-A et 1085 pour les opales-CT). Les opales CT montrant une stabilité dans la forme de la bande réagissent de deux façons différentes (1543b et VTB). Soit le CRC est stable jusqu'à une baisse rapide avant la disparition de la bande, soit le CRC diminue continuellement jusqu'à disparition de la bande. Lorsque que la bande disparaît, le CRC n'est pas calculé. Les barres d'erreur sont calculées comme dans la partie précédente, mais sont parfois trop petites pour être vues.



### 3°) Résultats préliminaires de traitement hydrothermal

Les expériences précédentes de chauffage sont faites sous une atmosphère sèche. Dans les conditions naturelles, la silice peut être associée à des environnements humides. Par exemple, la présence de couche riche en argile (comme observé en Éthiopie dans le chapitre précédent) peut permettre de retenir l'eau. Le dépôt de couche volcanique peut provoquer un chauffage de ces fluides. Le passage de fluides hydrothermaux dans les roches peut impliquer des changements minéralogiques. Est-ce que les signatures caractéristiques de l'hydratation dans les silices subissent des variations lors de traitements hydrothermaux ? Pour vérifier si ce type de traitement peut avoir une influence sur les paramètres spectroscopiques de la silice, des expériences préliminaires ont été faites.

#### a) Protocole

Dans ce but, des expériences préliminaires ont été faites pour essayer de comprendre l'influence potentielle de traitement hydrothermal sur la signature de la silice. Pour se faire, deux échantillons d'opale (opale-CT provenant de contexte géologique de basse température ; VTB et FT1111) ont été choisis dans le but de vérifier si le traitement fait augmenter le CRC dans le champ des silices de haute température ( $>0,82$ ). Ces échantillons, préparés de la même manière que pour les expériences précédentes, sont mis dans des fioles en pyrex (verre) remplies de 25 ml d'eau distillée. Ces fioles sont mises sur un support en aluminium permettant une bonne conduction de la chaleur. Le support est installé sur une plaque chauffante réglée à 300°C (Figure IV-24). Les fioles sont fermées hermétiquement pour éviter la fuite de l'eau, induisant également une augmentation de pression associée à la température. Ce traitement a duré 8h.



Figure IV-24 : Photographie du dispositif de traitement hydrothermal des silices.

## b) Résultats

*i ) Aires des bandes 4500 cm<sup>-1</sup> et 5200 cm<sup>-1</sup>*

Les aires sont mesurées sur les spectres et comparées avec les aires mesurées durant le chauffage en atmosphère (Figure IV-25). La bande à 4500 cm<sup>-1</sup> ne montre pas de changement significatif pour l'échantillon FT1111 (189 contre 182 cm<sup>-2</sup>) alors qu'elle montre une diminution de l'aire pour VTB (159 contre 187 cm<sup>-2</sup>).

En revanche, pour les deux échantillons (FT1111 et VTB), l'aire de la bande à 5200 cm<sup>-1</sup> montre une augmentation de 14 et 30 % respectivement.

*ii ) Position du maximum apparent à 5200 cm<sup>-1</sup>*

Comme montré précédemment, la position du maximum apparent à 5200 cm<sup>-1</sup> est fortement corrélée à l'aire de cette bande. Durant le traitement hydrothermal, l'augmentation de l'aire de la bande s'accompagne d'un décalage du maximum apparent vers les basses fréquences (Figure IV-25). À température égale (300°C), le maximum est très légèrement décalé pour FT1111 (2 cm<sup>-1</sup>, la limite de la résolution du spectre) alors que VTB montre un décalage plus important (5 cm<sup>-1</sup>).

*iii ) CRC*

Le CRC est calculé de la même manière que pour les expériences de chauffage par palier. À température égale (300°C), la variation du CRC est infime (1,1 % pour VTB, 2,6 % pour FT1111 ; Figure IV-25).

## c) Conclusion

Ces expériences préliminaires montrent que, soumises à un traitement hydrothermal, la signature de l'hydratation dans les silices subit des changements. L'aire de la bande à 5200 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de la présence d'eau moléculaire, augmente. Cette augmentation de l'aire s'accompagne d'un décalage du maximum apparent. L'aire de la bande spécifique aux silanols (4500 cm<sup>-1</sup>) montre soit des variations infimes, soit une diminution.

En revanche, à température égale, le CRC ne varie pas. Les variations entre le traitement hydrothermal et le chauffage en atmosphère sèche sont négligeables. Ces expériences montrent que le CRC est soumis aux mêmes variations durant un chauffage en atmosphère sèche ou en traitement hydrothermale.

Ces résultats nécessitent des investigations sur un échantillonnage plus large et avec des conditions mieux contraintes.

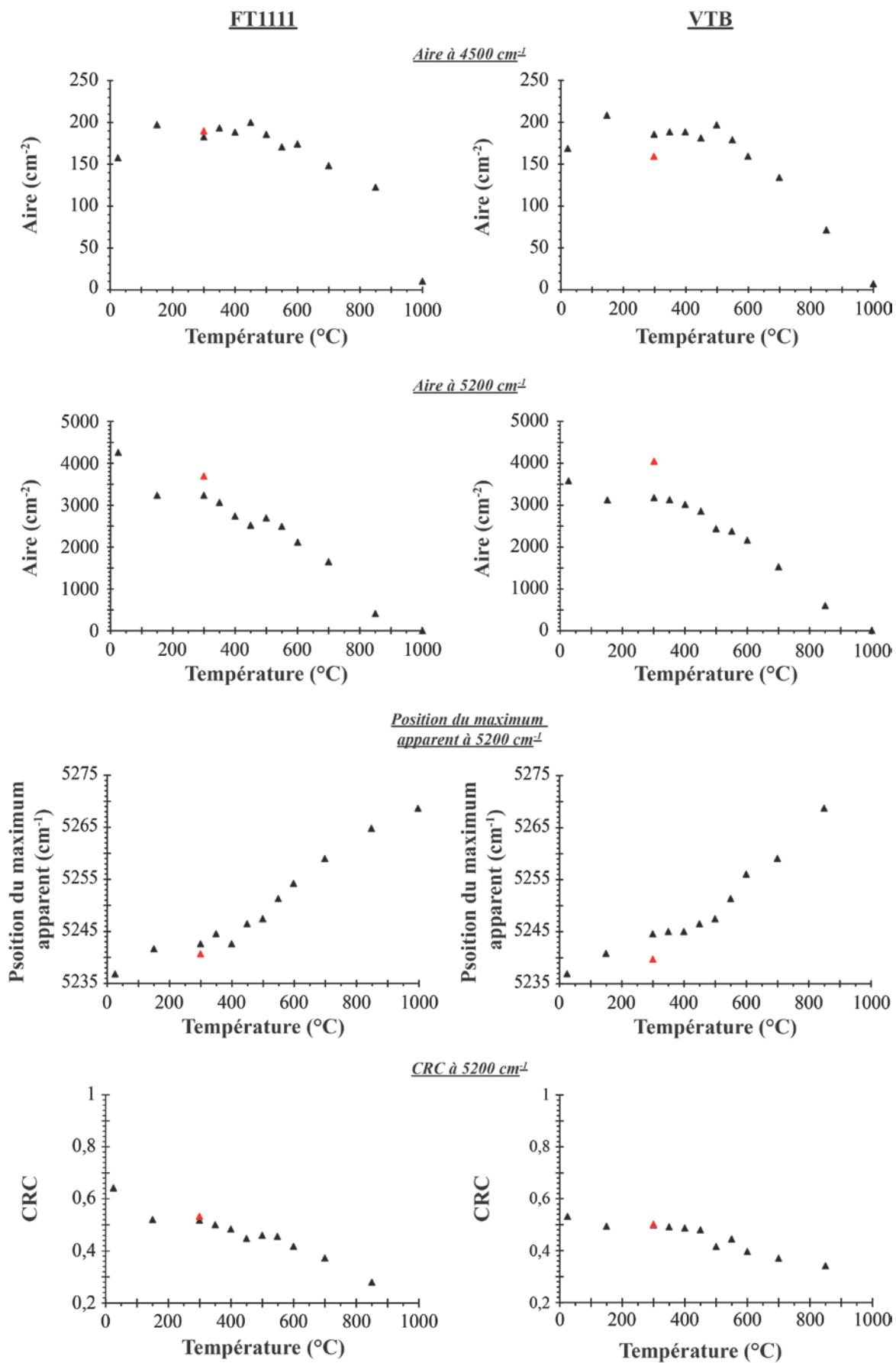


Figure IV-25 : Paramètres spectraux des échantillons traités (en rouge) par rapport aux valeurs trouvées pendant les expériences de chauffage du même échantillon en atmosphère sèche (en noir).

## IV- Discussion

### 1°) Comportement des types d'eau dans les silices

#### a) Groupements silanols

La bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  peut être décomposée en 3 principales composantes (gaussiennes) qui lui donnent sa forme. La dernière composante est attribuée à la présence de silanols isolés, selon Christy (2010, 2011). Les deux autres composantes sont attribuées à des silanols liés (par liaisons hydrogène) à des molécules d'eau.

La forme de la bande montre que les plus hautes fréquences sont sélectionnées avec l'augmentation de température. L'augmentation de température mène à la création de silanols non liés. Ce processus a déjà été décrit pour la bande de l'eau entre  $3200$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ , avec l'apparition de la bande à  $3547\text{ cm}^{-1}$  par McDonald (1958). L'eau moléculaire (responsable de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$ ) est liée aux groupements silanols, ce qui implique la création des composantes de basses fréquences. Une fois l'eau moléculaire disparue, il ne reste que des silanols non liés.

L'augmentation de l'aire de la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  est directement liée à la sélection des hautes fréquences de cette bande donc à l'augmentation des silanols non liés. De plus, l'aire maximum est toujours associée à la disparition de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-26). La création des silanols non liés à l'eau moléculaire a pour effet de sélectionner les hautes fréquences ainsi que d'augmenter l'aire.

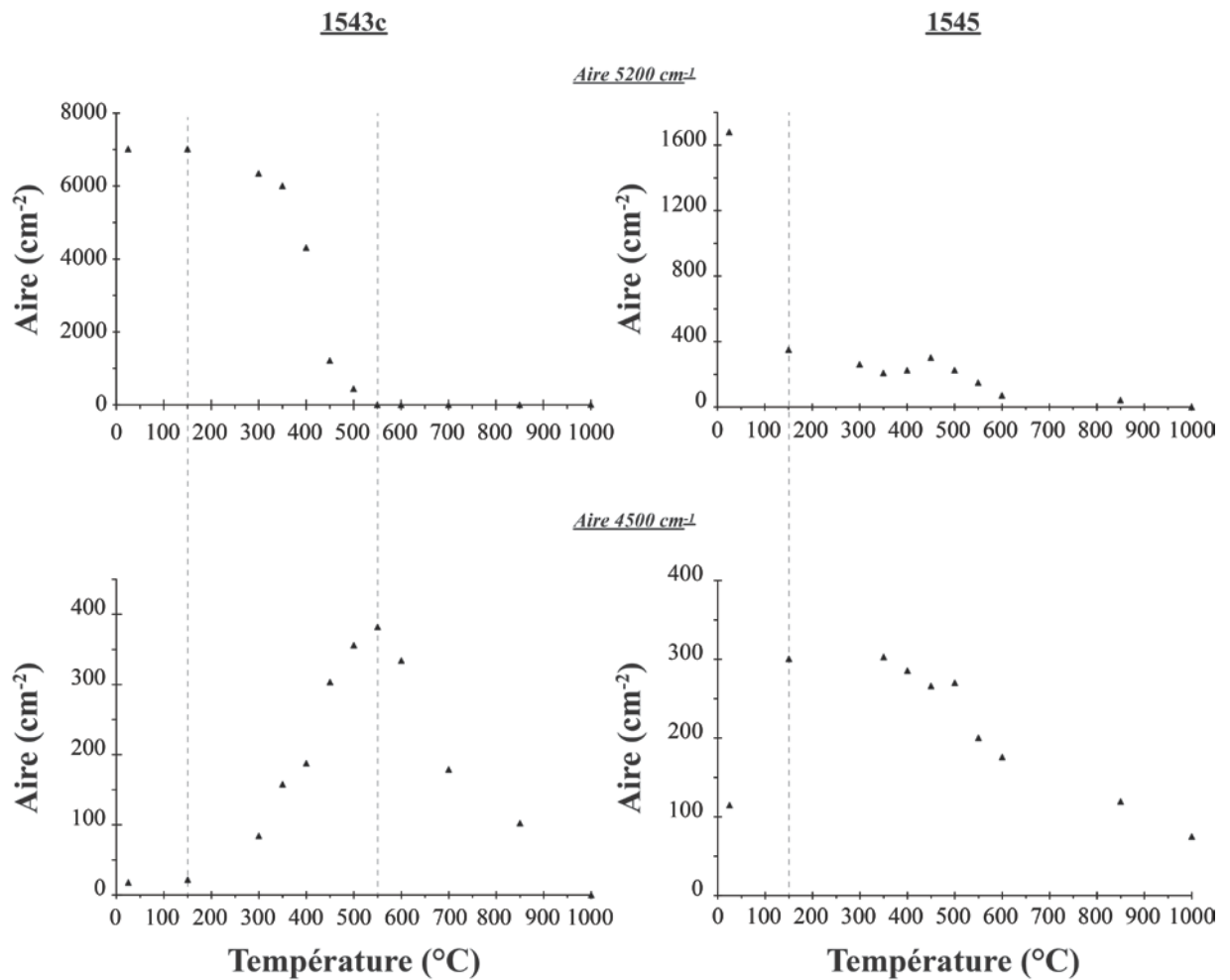


Figure IV-26 : Evolution des aires des bandes à  $4500\text{ cm}^{-1}$  et  $5200\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température pour 2 échantillons présentant deux comportements thermiques différents.

Cependant, il n'est pas possible de conclure si des silanols sont créés (en réaction entre l'eau et la silice) ou si les silanols non liés sont issus de la perte de l'eau (ou une concomitance des deux phénomènes). En effet, le coefficient d'absorption, utilisé ici pour calculer l'aire, est lié à la concentration de l'espèce impliquée ainsi qu'à l'absorptivité molaire (le pouvoir absorbant par mole de l'espèce). L'aire de toute la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  est donc reliée à la concentration des différentes espèces, ainsi qu'à leur absorptivité molaire. Si les silanols non liés possèdent une absorptivité molaire plus élevée que les silanols liés, la création de silanols non liés (peu importe le processus de création) augmentera l'aire de la bande. Mais si les absorptivités molaires des différents types de silanols sont équivalentes, l'augmentation de l'aire est le résultat de la création de silanols. Mais aucune étude ne traite de l'absorptivité molaire des composantes de cette bande.

À haute température, la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  est asymétrique. Les silanols non liés pouvant posséder différentes configurations (isolés, vicinaux ou germinaux ; Morrow et al. 1976; Iler 1979; Hoffmann and Knözinger 1987; Zhuravlev 2000), il est donc cohérent de ne pas trouver une bande symétrique. Cette bande est constituée de plusieurs gaussiennes caractérisant chacune de ces configurations. Il est également probable que ces gaussiennes soient décalées vers les plus hautes fréquences par rapport à celles définies à température ambiante à cause de l'influence de l'eau moléculaire (comme cela est décrit par McDonald 1958).

La différence dans l'asymétrie observée entre les opales-A et les opales-CT suggèrent que la structure influe sur les différentes configurations. Le maximum apparent de cette bande est à plus haute fréquence chez les opales-CT. Cette différence concorde avec l'étude de Boboň et al. (2011) qui suggère que les opales-CT et -A possèdent des proportions différentes des diverses configurations de groupements silanols. La déconvolution en gaussiennes de cette bande a montré que la structure ne change pas la position des bandes constitutives. Par contre, les FWHM sont très différentes (beaucoup plus élevées pour les opales-A et les calcédoines). La différence d'asymétrie peut-être expliquée par des proportions relatives de chacune des configurations comme par les différences de FWHM de ces bandes.

#### b) Eau moléculaire

Les trois comportements thermiques observés suggèrent que l'eau s'échappe de trois manières différentes.

- Dans la majorité des cas, l'eau s'échappe à partir de  $150\text{-}300^\circ\text{C}$ . La signature infrarouge suggère que ces opales contiennent de l'eau libre (non liée) dans les pores (composante haute fréquence de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  ; Langer et Flörke, 1974). Mais ce type d'eau devrait s'échapper en dessous de  $250^\circ\text{C}$  (Thomas et al., 2015). Ce comportement peut être dû à une perte de l'eau sous pression. En effet, l'eau contenue dans les pores subit une expansion durant le chauffage. Cette expansion implique une pression augmentant avec la température qui atteint un seuil provoquant un réseau de fissures pour évacuer l'eau. Cette hypothèse a déjà été suggérée par Thomas et al. (2007) pour expliquer la différence observée par thermogravimétrie dans les opales préparées en poudre ou gardées entières.
- Des échantillons d'opales montrent une diminution de la bande dans les  $300^\circ\text{C}$  premiers degrés. L'évacuation en dessous de  $300^\circ\text{C}$  montre que l'eau s'échappe sans montée de pression. Cela suggère que ces opales possèdent déjà un réseau de fractures ou de porosité qui permet d'évacuer l'eau moléculaire (Segnit et al., 1965; Thomas et al., 2007, 2015).



- Le dernier comportement observé est un intermédiaire. L'eau s'évacue progressivement. Cela suggère que le réseau de pores ou de fractures n'est pas assez efficace pour évacuer l'eau rapidement mais assez efficace pour évacuer la pression hydraulique engendrée par la température.

Ces différences de comportement thermique pourraient donc être attribuées à la microstructure de ces opales, quel que soit leur type (opale-A, -CT et calcédoine). Il a été montré que l'eau peut-être piégée dans les pores de la microstructure de l'opale (Segnit et al., 1965; Langer et Flörke, 1974; Eckert et al., 2014). Notre étude concorde avec les différences de réaction thermogravimétrique observées par Thomas et al. (2007). La création d'une porosité effective peut induire un blanchissement de l'échantillon, comme observé par Aguilar-Reyes (2004). Elle a montré que la déstabilisation (blanchissement) des opales n'est pas reliée à un changement dans la structure (opale-A ou -CT), mais dans la microstructure. Cette étude peut donc apporter des indications sur les processus de blanchissement des opales.

L'analyse de la forme des bandes apporte des indications sur le mode d'évacuation de l'eau. Dans tous les cas, une baisse du CRC (donc une baisse relative des basses fréquences par rapport aux hautes fréquences) précède ou accompagne la diminution de l'aire de la bande (même pour celle ne montrant pas de variations visibles à l'œil). Ces variations sont également fortement corrélées avec le décalage du maximum apparent (Figure IV-27). Dans toutes les silices, le maximum apparent se décale vers la même position ( $\approx 5270 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette position correspond à la valeur de l'eau libre trouvée dans les minéraux comme le béryl ou la cordiérite (Farrell et Newnham, 1967; Langer et Flörke, 1974; Aines et Rossman, 1984). Ceci indique que l'eau liée aux groupements silanols s'évacue préférentiellement à l'eau libre. Ce modèle de déshydratation est déjà connu dans les opales (Langer et Flörke, 1974; Thomas et al., 2007).

Seules les calcédoines ne montrent pas de variation de forme de bande. Elles possèdent une proportion eau moléculaire/silanols très basse, ainsi qu'une concentration en eau moléculaire la plus basse des silices (hormis pour OFV, une opale-A<sub>N</sub>). Nos analyses montrent que, dans la calcédoine, il subsiste peu d'eau moléculaire non liée (composante de haute fréquence non proéminente). De nombreuses études ont montré que dans les calcédoines, il existe de larges groupes de molécules d'eau s'apparentant à de l'eau liquide (Flörke et al., 1982; Frondel, 1982; Aines et al., 1984; Graetsch et al., 1985). Cette eau montre une signature d'eau liée avec des liaisons hydrogène. Il est donc cohérent de trouver une signature d'eau non liée faible. Comme montré précédemment, le processus de déshydratation est plus efficace pour les molécules liées. La majorité des molécules étant liées, il est normal que la forme n'évolue pas avec le chauffage.

Il est également possible que l'eau moléculaire réagisse avec la surface de silice pour créer des groupements silanols. Durant le chauffage, l'eau moléculaire peut être synthétisée via la création de liaison siloxane et l'association de deux silanols. Durant le refroidissement, les liaisons siloxane réagissent avec l'eau moléculaire et provoquent la création de nouveaux silanols (Iler, 1979d; Zhuravlev, 2000). Ce processus, s'il advient, n'est donc pas visible avec nos analyses. Ce processus est viable seulement pour les chauffages inférieurs à 400°C et aucun changement dans les variations d'aire et/ou de forme des bandes à 5200  $\text{cm}^{-1}$  et 4500  $\text{cm}^{-1}$  n'est visible dans ces températures.

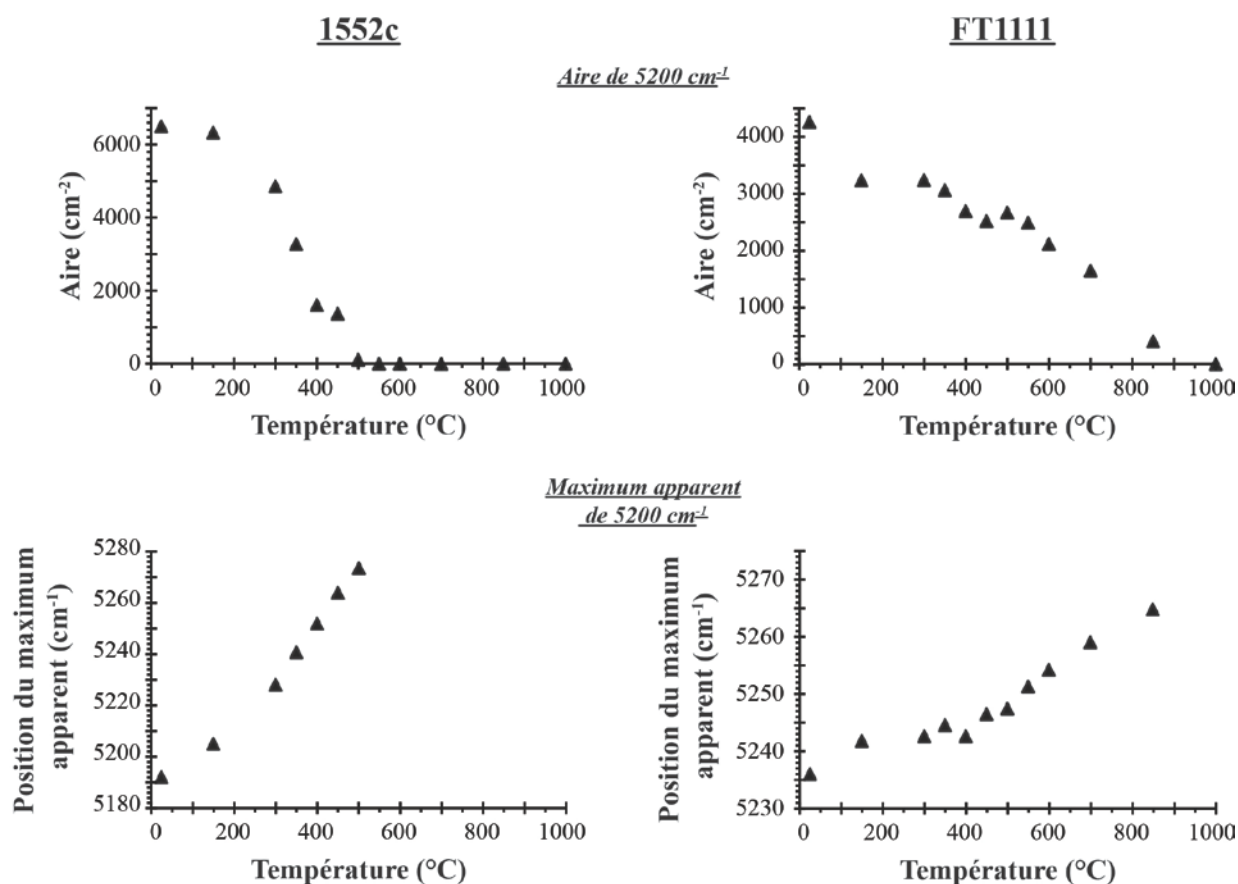


Figure IV-27 : Evolution de l'aire et de la position du maximum apparent de la bande à 5200 cm<sup>-1</sup> pour deux opales-CT. Les variations des deux paramètres sont fortement corrélées.

Le CRC est donc une approximation de la proportion eau liée/eau libre. Sachant que les groupements silanols visibles dans nos analyses sont principalement issus de la précipitation de l'opale, la proportion eau liée/eau libre est donc définie lors de la précipitation. Les processus de genèse contraignent donc le CRC, comme montré dans la première partie.

Les échantillons FT1111, 1551 et 928 présentent un comportement thermogravimétrique particulier. L'échantillon FT 1111 montre une perte de poids de plus de 6% dans les premiers 150°C. Cependant, l'analyse NIR montre une perte progressive d'eau. Cette différence peut-être due à des variations dans l'échantillon qui induit des comportements différents (une porosité plus importante par exemple). L'échantillon 1551 présente un comportement équivalent par analyse thermogravimétrique et infrarouge (perte de poids progressive et diminution progressive de la bande à 5200 cm<sup>-1</sup>). L'échantillon 928 montre des comportements proches entre les différentes analyses. La perte de poids est restreinte aux températures entre 150 et 250°C alors que la diminution de la bande à 5200 cm<sup>-1</sup> la plus importante est jusqu'à 300°C. Le décalage de réaction peut-être dû à la différence de protocole. L'analyse thermogravimétrique est un chauffage progressif, tandis que cette étude est un chauffage par palier. Ceci implique quelques différences dans le comportement.

Aucun comportement thermique n'est spécifique à la structure (opale-A, opale-CT ou calcédoine) ni à l'environnement de genèse.

## 2°) Influence du chauffage sur les critères spectraux

### a) Aires des bandes d'hydratation

Les aires des bandes à  $4500\text{ cm}^{-1}$  et  $5200\text{ cm}^{-1}$  permettent de discriminer les types de silice. Rice et al. (2013) montrent que le ratio de la profondeur de la bande à  $2,2\text{ }\mu\text{m}$  ( $4500\text{ cm}^{-1}$ ) et de la bande à  $1,9\text{ }\mu\text{m}$  ( $5200\text{ cm}^{-1}$ ) leur permet de distinguer, mais non sans ambiguïté, les opales-A des opales-CT. Sachant que la profondeur d'une bande est liée à son aire, il est possible de comparer leurs critères avec notre expérience de rapport d'aire des deux bandes. Notre expérience montre les mêmes types de résultats. Il est possible de distinguer les types d'opale, mais avec un recouvrement non négligeable. Ces résultats sont donc concordants. Cependant, Rice et al. (2013) montre également des différences entre les opales-A de haute température et de basse température. Nous ne trouvons pas cette discrimination. Cependant, nous n'avons disposé que de deux échantillons d'opale-A de haute température, ce qui ne permet pas une comparaison exhaustive.

L'aire de ces bandes évolue avec le chauffage. En effet, le chauffage s'accompagne d'une hausse de la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  et une diminution de l'aire à  $5200\text{ cm}^{-1}$ . Ces variations impliquent que le rapport  $5200/4500$  diminue fortement. Ceci implique que ce rapport, déjà ambigu, est soumis à une variation en fonction de la température. Il est toutefois possible que l'adsorption d'eau puisse rétablir un rapport équivalent à celui d'avant le chauffage.

### b) Position du maximum apparent

La position du maximum apparent (appliquée à la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$ ) semble être affectée par la structure de la silice. Dans tous les cas, le chauffage a pour effet de décaler le maximum apparent de la silice vers les plus hautes fréquences. Ce phénomène a été observé dès le début des études sur la déshydratation des opales (McDonald, 1958; Segnit et al., 1965). La disparition des basses fréquences, constituées de gaussiennes larges (voir FWHM des composantes) explique ce décalage. Leurs présences décalent le maximum apparent. Quand elles disparaissent, les composantes à plus hautes fréquences sont les seules restantes. Le maximum apparent des composantes restantes sont vers  $5270\text{ cm}^{-1}$ . Cette fréquence est caractéristique de l'eau libre piégée dans la silice (Farrell et Newnham, 1967; Langer et Flörke, 1974; Aines et Rossman, 1984). L'évacuation préférentielle de l'eau liée observée précédemment implique ce décalage.

Ce décalage est associé à la diminution des composantes de basses fréquences. Ces basses fréquences sont attribuées à l'eau moléculaire liée. Vu qu'il a été observé que des différences existaient dans les groupements silanols des diverses structures (cette étude et Boboň et al., 2011), les composantes de l'eau liées peuvent donc également subir un décalage. Il a également été montré que les gaussiennes constitutives des bandes à  $4500\text{ cm}^{-1}$  sont à des positions équivalentes pour les différents types de silice. La forme de cette bande peut être attribuée à des différences entre les diverses configurations. Les variations du maximum apparent de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  ne seraient donc pas liées intrinsèquement à l'eau moléculaire, mais à la différence de configurations des groupements silanols associés.

Le décalage observé avec la température implique que la position du maximum n'est plus applicable pour discriminer les différents types de silice. Sachant que l'eau liée s'échappe préférentiellement ce sont les composantes de l'eau libre qui sont sélectionnées. La fréquence de ces composantes est indépendante de la structure de la silice, impliquant un décalage vers la même position. La position du maximum apparent n'est donc plus discriminante à partir de  $450^\circ\text{C}$  minimum, température à partir de laquelle l'eau libre devient prépondérante.

Il est possible que l'adsorption d'eau après chauffage rétablisse cette différence. Le mode de chauffage pourrait également jouer un rôle important dans ce décalage. Il est possible qu'un chauffage

dans un environnement saturé en eau puisse montrer des différences dans l'évolution des bandes d'absorption.

### c) Concavity Ratio Criterion (CRC)

Le CRC a permis de quantifier la forme des bandes spectrales de l'eau moléculaire ( $5200\text{ cm}^{-1}$ ) et de détecter les variations de la forme durant le chauffage. La forme de cette bande, donc le CRC, permet, à température ambiante, de distinguer les opales issues de processus hydrothermaux ou de processus d'altération. Toutefois, il a été discuté précédemment qu'il est possible que cette différence ne soit pas un seul effet de température, mais que les autres facteurs physico-chimique (comme le pH par exemple) puisse également influencer. Le CRC montre toujours une diminution (plus ou moins rapide) lors des expériences de chauffage.

À cause de cette diminution, la limite entre les opales avec un CRC élevé (caractéristique des opales hydrothermales selon notre échantillonnage) et les opales (d'altération) avec un CRC plus bas, n'est plus applicable. À partir d'un chauffage à  $150^{\circ}\text{C}$ , certaines opales provenant de processus hydrothermaux possèdent un CRC inférieur à 0,78. La perte de l'eau liée induit une baisse du CRC, mais l'adsorption de l'eau après le chauffage pourrait rétablir la forme de bande d'origine. Cependant, un chauffage trop intense, impliquant une perte des groupements silanols, est un obstacle important à l'adsorption de l'eau dans les silices (Iler, 1979d; Zhuravlev, 2000). Rice et al. (2013) ont également observé la réaction des bandes d'hydratation des silices dans diverses conditions de température. Ils montrent des variations dans les bandes à  $1,9\text{ }\mu\text{m}$  ( $5200\text{ cm}^{-1}$ ) et  $2,2\text{ }\mu\text{m}$  ( $4500\text{ cm}^{-1}$ ) avec les basses températures. Les basses températures ont pour effet d'augmenter les composantes basses fréquences de ces bandes. Les températures peuvent donc également influencer sur la forme des bandes, donc sur le CRC. Ce critère est donc dépendant de la température.

L'échantillon OFV (opale- $A_N$  du Mexique) possède une signature spécifique. Il possède l'aire des bandes à  $5200\text{ cm}^{-1}$  et  $4500\text{ cm}^{-1}$  dans la gamme observée pour les opales-A. Cependant, le CRC de cet échantillon est exceptionnellement bas (0,26 par rapport à la moyenne de 0,83) et un rapport de bande ( $5200\text{ cm}^{-1}/4500\text{ cm}^{-1}$ ) le plus bas pour les opales-A (1,11 pour une moyenne de 13,35 pour les opales-A; mais dans la gamme des calcédoines). La structure pourrait être impliquée dans cette signature inhabituelle. Cependant, l'étude sur ce type d'opale par Langer et Flörke (1974) ne montre pas de différence entre les opales- $A_G$  et les opales- $A_N$ . Cet échantillon présente des caractéristiques spectrales observées durant le chauffage des opales (baisse du CRC, baisse du rapport  $5200\text{ cm}^{-1}/4500\text{ cm}^{-1}$ ). Il est probable que cet échantillon ait connu un chauffage naturel qui a eu pour effet de modifier l'hydratation de cette opale. Il est à noter que l'échantillonnage ne contient qu'une seule opale de ce type.

## 3°) Influence de la pression

L'hydratation des silices est également soumise à des variations selon la pression. Les expériences de silices soumises à de basses pressions montrent que les silices perdent rapidement l'eau moléculaire (Hockey et Pethica, 1961; Rice et al., 2013; Segnit et al., 1965). Une basse pression a le même effet sur l'hydratation qu'un chauffage. La perte de l'eau moléculaire a le même effet de décalage des bandes et de la perte des basses fréquences sur les bandes à  $4500\text{ cm}^{-1}$  et  $5200\text{ cm}^{-1}$  (Rice et al., 2013; Segnit et al., 1965).

Cependant, très peu d'études ont été faites sur les pressions plus élevées. Costa et al. (1997) a montré que du gel de silice soumis à des pressions élevées (4,5 GPa) change les propriétés de surface de la silice. Ils observent une baisse de l'eau moléculaire adsorbée et la porosité devient constituée de pores contenant de l'eau piégée. Il est toutefois difficile de prédire les effets qu'engendrent les hautes pressions sur la silice.

#### 4°) Influence des impuretés chimiques

Malfait (2009) et Le Losq et al. (2015) ont montré que la chimie des verres influe sur la forme et position des bandes d'absorption des groupements silanols. En effet, la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  est une combinaison de deux bandes fondamentales. La première bande, située vers  $900\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations entre l'atome de silicium (ou d'aluminium) et le groupement hydroxyle (OH). La seconde bande participante est la fondamentale de l'étirement entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène (vers  $3600\text{ cm}^{-1}$ , Stolper 1982; Malfait 2009; Le Losq et al. 2015). Sachant que l'aluminium se substitue facilement au silicium dans les tétraèdres, sa présence induit un changement dans la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$ . Malfait (2009) a montré que l'aluminium décale cette bande vers les basses fréquences (de  $4522\text{ cm}^{-1}$  pour un ratio  $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al}) \approx 0,1$  à  $4444\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al}) \approx 0,5$ ). Il montre également que la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  se décale avec la teneur en aluminium. Le Losq et al. (2015) ont montré que la présence d'ion alcalin (comme le sodium ou le potassium) induit des changements dans ces bandes. Ils prouvent que la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  ne peut être utilisée comme représentant de la concentration en groupement silanols si des bandes apparaissent en dessous de  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

Dans notre cas, l'aluminium dans les opales est en impureté, dans des proportions s'échelonnant de quelques centaines de ppm à presque 7% (Bartoli et al. 1990; Gaillou et al. 2008, et géochimie des opales d'Éthiopie précédemment présentée). La contribution de l'aluminium dans les bandes d'absorption est donc négligeable ( $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al}) < 0,1$ ). Il a également été vérifié que les spectres infrarouges ne possédaient pas de bandes caractéristiques de la présence d'ions alcalins (en dessous de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ). La bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  est donc représentative de la concentration en silanols.

#### 5°) Applications géologiques

Les critères spectraux définis ici peuvent avoir des applications dans les gisements de silice. Sachant que la silice est présente dans divers environnements, pouvoir contraindre les conditions de sa formation peut prodiguer des informations importantes. La position du maximum apparent sur la silice terrestre n'est pas très utile car diverses techniques (comme par exemple le Raman) donnent des informations plus précises sur la structure de la silice. Cependant, l'utilisation de la forme des bandes à l'infrarouge (CRC) pourrait permettre de mieux comprendre dans quelles conditions ces opales se sont formées.

##### a) Chauffage postérieur

Néanmoins, il a été montré que ces critères sont soumis à des variations importantes pendant le chauffage (en atmosphère sèche ou par traitement hydrothermal). En effet, il est possible que la silice formée dans par des processus d'altération soit chauffée *a posteriori*, par exemple par la mise en place de roches volcaniques (comme montré dans des rhyolites du Nevada ; Christiansen et Lipman 1966) ou par des processus hydrothermaux. Dans ce cas, la silice montre un CRC correspondant à des processus hydrothermaux.

Dans le cas des opales-CT, un chauffage postérieur pourrait être détecté par le décalage du maximum apparent vers les plus hautes fréquences. Nos expériences montrent qu'une opale-CT ou une calcédoine avec un maximum apparent à une fréquence supérieure à  $5244\text{ cm}^{-1}$  est une opale ayant subi un chauffage. L'aire de la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  peut également donner des indications. À température ambiante, cette aire s'échelonne entre 11 et environ  $220\text{ cm}^{-2}$ . Après chauffage, cette aire peut augmenter jusqu'à environ  $500\text{ cm}^{-2}$  (si le chauffage est assez important,  $> 300^\circ\text{C}$ ). Pour les opales-A, seule l'aire de la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  peut aider (le maximum apparent étant déjà élevé). À température ambiante, l'aire de leurs bandes à  $4500\text{ cm}^{-1}$  s'échelonne de  $14\text{ cm}^{-2}$  à environ  $750\text{ cm}^{-2}$ . Avec le



chauffage ( $> 300^{\circ}\text{C}$ ), les opales montrent généralement une augmentation de cette aire jusqu'à environ  $1000\text{ cm}^{-2}$ .

Cependant, l'aire de la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  et la position du maximum apparent est diagnostique seulement si le chauffage est en atmosphère sèche, les traitements hydrothermaux préliminaires ayant montré que ces critères variaient différemment.

#### b) Transformations diagénétiques

La diagénèse de sédiments riches en silice provoque des transformations dans la structure de la silice. En effet, il a été observé la transformation d'opale-A en opale-CT puis en calcédoine dans des sédiments (DeMaster, 2014; Hein et al., 1978; Landmesser, 1995; Murata et al., 1977; Murata et Larson, 1975; Murata et Randall, 1975; Rice et al., 1995; Williams et Crerar, 1985). Ces transformations diagénétiques ont été principalement observées sur des opales biogéniques. La séquence de l'opale-A vers le quartz est souvent observée dans des sédiments marins. Elle est également observée dans les bois silicifiés dans des environnements fluviaux (Saminpanya et Sutherland, 2013).

Cette transformation est un processus de dissolution-précipitation nécessitant la présence d'eau. Dans ce cas, le changement de structure pourrait impliquer un changement dans les signatures de l'hydratation de cette silice. Sachant que la transformation de l'opale-A en opale-CT passe par une phase de mise en solution de silice (Rice et al., 1995), il est donc fortement probable que les signatures de l'hydratation initiale soient totalement effacées (réinitialisées).

Il serait possible de vérifier cette hypothèse sur les sédiments marins actuels, présentant de l'opale-A et de l'opale-CT. Il est également possible d'acquérir la signature de l'hydratation de la silice dans les stades de diagénèse observés dans Monterey, un massif dont la géologie est bien contrainte. En effet, si le changement de structure est visible mais que la signature de l'environnement de genèse est réinitialisée, cela limiterait l'utilisation de ces critères pour la géologie de ces silices.

## V- Conclusion et perspectives

Grâce à un échantillonnage précis, contenant différents types de silice provenant de divers environnements de formation, il a été possible de montrer que les signatures de l'hydratation dans la région proche infrarouge portaient différentes informations.

D'une part, les signatures infrarouges permettent de déterminer la structure de la silice. La position du maximum apparent de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  est inférieure à  $5240\text{ cm}^{-1}$  pour les opales-CT et les calcédoines alors qu'elle est supérieure à  $5245\text{ cm}^{-1}$  pour les opales-A. Cette différence pourrait être attribuée à des différences dans la configuration des silanols en fonction de la structure. L'aire de la bande à  $4500\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le ratio d'aire entre les bandes à  $5200/4500\text{ cm}^{-1}$  permet aussi de discriminer les différents types de silice, mais il existe un recouvrement qui ajoute une ambiguïté à ce critère.

Il a également été mis en évidence que le comportement de l'eau avec la hausse de la température est dépendant de la microstructure de l'opale. Une microstructure avec un réseau de fissures et une porosité effective induirait une évacuation de l'eau moléculaire rapide. Au contraire, un réseau moins efficace dans l'évacuation de l'eau implique une montée en pression dans les pores jusqu'à la création d'un réseau effectif (par craquement par exemple). Cette étude apporte quelques indications sur le blanchissement (déstabilisation) des opales.

Un nouveau critère, purement géométrique, basé sur la forme des bandes à  $5200\text{ cm}^{-1}$  et  $7000\text{ cm}^{-1}$  dans les basses fréquences a montré qu'il était possible, sur notre échantillonnage, de distinguer les silices provenant d'environnement hydrothermaux et d'altération continentale. Ce critère a montré qu'il était indépendant de la quantité d'eau contenue dans les silices, ainsi que de l'épaisseur des échantillons. Des analyses isotopiques sur les silices utilisées dans cet échantillonnage pourraient permettre de quantifier la limite à partir de laquelle le CRC est typique de l'hydrothermalisme ou de l'altération. Il est possible qu'il puisse exister une corrélation entre ces types d'analyse.

Cependant, tous les critères avancés ici sont dépendants de la température. En effet, soumis à un chauffage, ils subissent des variations importantes. Dans la nature, un chauffage, induit par la mise en place de roches volcaniques par exemple, pourrait donc impliquer des changements dans la signature de l'hydratation de ces silices. Les expériences hydrothermales préliminaires ont montré des différences dans les variations par rapport au chauffage en atmosphère sèche.

Toutefois, il est possible que l'adsorption d'eau après chauffage puisse rétablir ces critères à leurs états initiaux. En effet, l'adsorption d'eau dans la silice permet de rétablir l'eau moléculaire (Christy, 2010; Boboň et al., 2011). Des expériences de ce type pourraient montrer si les critères sont irrémédiablement modifiés par le chauffage.

La montée en pression de l'eau dans les silices, retardant l'évacuation de l'eau moléculaire jusqu'à la mise en place d'un réseau de porosité effectif pourrait être suivie grâce à la mesure de la surface spécifique à chaque palier de chauffage. Ce type d'étude pourrait étayer cette hypothèse.

Il serait intéressant de voir si ces critères sont applicables sur les spectres acquis par imagerie hyperspectrale sur Mars. En effet, Rice et al. (2013) et Bishop et Pieters (1995) montrent que, sous conditions martiennes, les bandes d'hydratation varient. Rice et al. (2013) montrent un décalage de la bande à  $1,4\text{ }\mu\text{m}$  ( $7000\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que des différences dans les autres bandes à cause de la perte de l'eau moléculaire (due à la basse pression). Ils mettent en garde sur l'application des spectres de laboratoire pour les détectations hyperspectrales sur Mars.



*« Tu me dis, j'oublie. Tu m'enseignes, je me souviens. Tu m'impliques, j'apprends. »*

*[Benjamin Franklin]*

## **Chapitre Cinquième**

### **Discussion Générale**





## I- Classification génétique des opales

La classification minéralogique des opales est bien établie. Les types d'opales (-A et -CT) ont été définis d'abord par diffraction des rayons X (DRX ; Jones et Segnit 1971), puis d'autres techniques de caractérisation minéralogique ont appuyé cette classification comme la microscopie électronique qui a permis de mesurer la taille des mailles cristallines, (Elzea et Rice, 1996), la spectroscopie Raman et infrarouge qui ont montré des bandes de vibrations spécifiques (Rice et al. 1995; Smallwood et al. 1997; Ostrooumov et al. 1999; Adamo et al. 2010 ; et cette étude) et la résonance magnétique nucléaire qui a montré des configurations du silicium différentes (Brown et al., 2003). Cependant, dans la littérature, diverses classifications génétiques se basent sur la description de l'encaissant. Elles mettent en relation le type d'opale (opale-A et -CT) et les processus de genèse en fonction l'encaissant, alors que divers gisements contredisent cette corrélation (ils sont détaillés dans les deux premiers paragraphes). Dans le dernier paragraphe, je propose une classification génétique alternative.

### 1°) Déconnection entre la structure de l'opale et la roche hôte

Des articles récents suggèrent un lien entre le type d'opale et leur roche hôte. Ils indiquent que les opales trouvées dans des roches sédimentaires sont principalement des opales-A alors que celle trouvée dans des roches volcaniques sont essentiellement des opales-CT (Ostrooumov, 2007; Smallwood et al., 2008; Dutkiewicz et al., 2015). Cette approximation suggère également que les opales-CT se forment dans des gammes de température plus élevées que les opales-A. La source de cette confusion est probablement la présence d'opales-CT dans des roches volcaniques des principaux gisements (Mexique, Éthiopie), et la présence d'opales-A dans les roches sédimentaires des principaux gisements australiens. Divers exemples montrent que cette corrélation n'est pas réelle.

Il est décrit dans la littérature la présence d'opales-A dans des roches volcaniques. Dans les sources thermales de la zone volcanique néo-zélandaise de Taupo, de l'opale-A est trouvée dans des tufs siliceux (Jones et Renaut, 2003, 2004). De même, les manifestations d'hydrothermalisme dans les fonds marins et dans les geysers sont souvent associées à de l'opale-A (Hannington et Scott, 1988; Herzig et al., 1988; Lalou et V, 1991; Hinman et Lindstrom, 1996; Guidry et Chafetz, 2003). Les opales de Slovaquie (anciennement les opales hongroises) sont principalement des opales-A trouvées dans des roches volcaniques andésitiques datées à 10-15 Ma (Harman et Chovanec, 1981; Zelenka, 1994; Rondeau et al., 2004; Caucia et al., 2013). De même, les opales provenant du Honduras sont des opales-A trouvées dans des roches volcanoclastiques rhyolitiques (Banerjee et Wenzel, 1999; Vogt, 2004).

Egalement, des opales-CT peuvent être trouvées dans des roches sédimentaires. L'opale-CT est trouvée dans les sédiments océaniques profonds (Hein et al., 1978; Botz et Bohrmann, 1991) ainsi que des anciens sédiments exhumés (Murata et Larson, 1975; Murata et Randall, 1975; Murata et al., 1977; Rice et al., 1995).

Par conséquent, il n'y a aucun lien systématique entre la structure de l'opale et la roche contenant l'opale.

### 2°) Déconnection entre encaissant et processus de genèse

Il est fréquemment rencontré dans la littérature une confrontation entre des opales venant de roches sédimentaire et celles provenant de roche volcanique (Gallacher, 2001; Aguilar-Reyes, 2004; Ostrooumov, 2007; Thomas et al., 2007; Smallwood et al., 2008; Dutkiewicz et al., 2015). Cette nomenclature induit une confusion sur la genèse des opales. En effet, le terme d'« opale sédimentaire » (pour dire opale provenant d'un encaissant sédimentaire) suggère que ces opales proviennent de l'altération continentale, alors que les « opales volcaniques » proviennent de processus hydrothermaux.

Au travers de divers exemples de gisements documentés, nous allons montrer que l'encaissant de la roche peut être totalement déconnecté du processus à l'origine de l'opale.

### a) Opales australiennes

Les gisements d'opales australiens, caractéristiques de ce qui a été définie comme opales sédimentaires, sont contenues dans des roches sédimentaires. Dans le Great Artesian Basin (GAB ; qui contient la grande majorité des gisements), les opales se trouvent dans des grès ou argilites marines ou fluviales, typiquement sédimentaires (plus d'information dans le chapitre Premier-III-2°-b). Cependant, la source de silice est souvent considérée comme venant de l'altération de feldspath détritique ou de cendres volcaniques (Darragh et al., 1966; Senior et al., 1977; Rey, 2013). Même si les opales sont contenues dans des roches sédimentaires, la source de la silice peut provenir, du moins en partie, de matériel volcanique. Toutefois, les processus de mise en solution et de précipitation de ces opales sont plus contraints. Les dernières observations et modèles montrent que l'altération (permettant de mettre la silice en solution) se fait dans des conditions acides et oxydantes. La solution riche en silice évolue dans un système fermé pour atteindre des conditions basiques permettant la production de sphères de silice (formant l'opale précieuse ; Rey, 2013). Le processus de formation étant bien contraint, il serait plus judicieux d'utiliser ce paramètre pour classer les opales plutôt que leurs roches hôtes.

Une autre zone opalifère, déconnecté du GAB, se trouve à 100 km au sud de Brisbane. Cette zone, nommée Tintenbar, se trouve entre le village de Treven et celui de Tintenbar, dans l'état de la Nouvelle-Galles du Sud. Dans cette zone, qui regroupe deux gisements à la géologie équivalente (Milne's Hill et Houghlahan's Hill), les opales sont trouvées en amygdales dans un basalte altéré (Mumme et al., 1975). D'autres cavités de ce basalte ont fourni de la calcédoine de la même forme, ainsi que des zéolites. Lors de forages d'exploration à Milne's Hill, des lentilles de diatomite (de qualité industrielle) ont été découvertes. Dans ces lentilles, encore exploitées aujourd'hui, des masses d'opale commune aurait été identifiées. Les travaux d'exploration près de Houghlahan's Hill ont montré des couches de diatomite à proximité immédiate des sources chaudes et de l'opale précieuse. Dans les deux gisements, l'opale précieuse est située en dessous des lentilles de diatomite (Mumme et al., 1975). Dans ce type de contexte, l'identification de l'encaissant ne retranscrit en rien la formation de l'opale. Il est possible que l'opale ait précipité à partir de l'altération des diatomites juste au-dessus. En effet, nous avons observé à Tirtrya (Chapitre Troisième-II-5°) que la silice dans des couches supérieures de coulées volcaniques peut provenir de l'altération de couches riches en silice sus-jacente. Dans ce cas, le terme d'opale volcanique, souvent utilisé pour caractériser ces gisements de Tintenbar (par exemple dans Smallwood et al. 2008), est inapproprié.

### b) Opales mexicaines

Dans le cas des opales provenant du Mexique, considérées comme typiquement volcaniques, les études sont plus éparées. Les opales se trouvent dans des veines ou des amygdales dans des roches tertiaires acides (rhyolites, trachytes, trachy-andésites) silicifiées et kaolinisées par hydrothermalisme (Koivula et al., 1983; Gübelin, 1986b; Spencer et al., 1992; Gaillou, 2006). Dans ce cas, le terme volcanique n'est pas extrêmement ambigu. En effet, les opales sont trouvées dans des roches volcaniques qui ont subi un hydrothermalisme, aucunes indications de processus sédimentaires ne sont associées à ces gisements.

Seul un gisement mexicain paraît légèrement différent au niveau de sa géologie. Dans l'état d'Hidalgo, le gisement de Zimapán a été redécouvert (car probablement connu à l'époque pré-colombienne) en 1965 par Alphonso Rosas Zenil. L'opale se trouve comme remplissage de vésicules pluri-millimétriques de basalte frais (Coenraads et Zenil, 2006). La roche est parfois taillée telle quelle et elle est vendue sous le nom d'opale léopard. L'opale se trouve dans les mètres supérieurs d'une

coulée basaltique discontinue. Au-dessus de cette coulée, une épaisse couche d'ignimbrite (cendres, brèches et blocs pyroclastiques) possède des minéraux fortement altérés en argile (Coenraads et Zenil, 2006). Les auteurs observent plusieurs générations d'opale, une première génération est constituée d'opales orange transparentes communes et la seconde se compose d'opale blanche noble. Coenraads et Zenil (2006) suggèrent que la silice provient de fluides chauds ayant percolé dans les cendres volcaniques sus-jacentes. Il est également possible que cette percolation soit à basse température, comme observé à Tirtrya (Chapitre Troisième-II-5°) . Dans ce cas, l'encaissant ne donne pas une indication indéniable sur l'opale, ici caractérisée comme volcanique.

#### c) Opales brésiliennes

Les opales du Brésil sont différemment classées selon le gisement. Les opales de la mine de Pedro II, dans l'état de Piauí (principal gisement d'opale au Brésil), sont considérées comme des opales sédimentaires. Elles sont trouvées dans des fractures provoquées par des intrusions de diabases (daté au Jurassique) traversant des grès et argilites (d'âge dévonien). Ces intrusions ont permis la circulation de fluides chauds riches en silice à travers les fractures. Elles ont également permis la création de piège aux fluides provenant d'altérations postérieures. Les fractures créées par la mise en place des intrusions ont pu accueillir les fluides d'altération riches en silice et ainsi former les opales (Cassedanne, 1968; Bittencourt-Rosa, 1988). Il est également possible que les fluides siliceux concomitants aux intrusions ont permis la précipitation d'opale. Les opales sont principalement trouvées dans les roches sédimentaires, d'où la classification. Mais le processus de formation peut être lié soit à la mise en place des intrusions volcaniques, soit à l'altération de surface. De plus, les intrusions de diabases ont été indirectement essentielles à la précipitation d'opales (en créant les fractures). Des opales sont parfois trouvées entre la diabase et la roche sédimentaire (Bittencourt-Rosa, 1988). Ces dernières doivent être considérées comme sédimentaires ou volcaniques ?

Le second principal gisement du Brésil est celui de São Geraldo do Araguaia dans l'état de Pará. Les opales sont trouvées dans les fractures de roches métamorphisées du Protérozoïque supérieur. Les opales sont issues du remplissage de fractures par des fluides siliceux. Les différentes études identifient deux phases de silicification possibles. Une phase précoce à haute température (jusqu'à 245 °C, probablement d'origine métamorphique) et une seconde probablement liée à l'altération des roches (Collyer et Kotschoubey 2000; Gauthier et al. 2004). Dans ce gisement, les opales sont concentrées en veines dans des micaschistes à biotite (roches sédimentaires métamorphisées ; Collyer et Kotschoubey 2000). Il est difficile donc de classer ces opales comme sédimentaires, car ce sont des roches métamorphiques qui constituent principalement la roche mère.

#### d) Opales nord-américaines

Les opales de Virgin Valley (état du Nevada, Etats-Unis) sont principalement trouvées dans des diatomites et des tufs acides. Les roches encaissantes sont les sources majeures de silice qui se dissolvent dans des eaux souterraines chaudes remontant via des failles sub-verticales (Staatz et Bauer, 1951; Zielinski, 1982). L'opale est trouvée à la fois dans les diatomites et dans des cendres volcaniques. De plus, selon ces auteurs, les opales proviennent du même événement. Dans ce cas, la classification sédimentaire et volcanique est complexe.

Au Canada, et plus précisément en Colombie Britannique, le gisement d'Okanagan est exploitée depuis les années 90 pour les opales nobles. Dans la propriété de Klinker, l'opale est trouvée dans des vésicules et des fractures verticales dans des lahars\* et des tufs éocènes (Downing, 1993; Yorke-Hardy,

\* Coulées boueuses à débris de roches volcaniques de toutes tailles, qui affectent fréquemment les pentes raides et mal consolidées de volcans [*Dictionnaire de Géologie*, 6<sup>ème</sup> édition]

1995, 1996; Simandl et al., 1996, 2004). Les éléments (de forme anguleuse à arrondie centimétriques à métriques) contenus dans ces roches sont principalement composés de basalte (à 90%) et de l'andésite. La matrice de la roche est composée d'un tuf à lapillis poreux fortement altéré, qui parfois forme des lentilles de puissance métrique. Le dépôt de l'opale est postérieur à la mise en place de son encaissant (car l'encaissant montre des structures plissées alors que les opales possèdent un litage sub-horizontales). L'origine de ces opales est encore débattue, mais l'hypothèse de l'altération météorique explique leur localisation à l'interface avec la couche supérieure. Simandl et al. (1996) soulignent que la genèse de l'opale est proche des gisements « sédimentaires ». Ici aussi, l'encaissant dans lequel l'opale est trouvée ne retranscrit pas l'origine possible de l'opale.

#### e) Opales de Wegel Tena

Le cas des opales de Wegel Tena (étudiées Chapitre Troisième), la classification n'est aucunement pertinente. En effet, les opales sont trouvées dans des roches d'origine volcanique (ignimbrite rhyolitiques). Cependant, de nombreuses indications montrent que ces opales sont issues de processus d'altération continentale, et plus précisément pédogénétique (Rondeau et al. 2012 et cette étude). Les processus volcaniques et la genèse de l'opale sont totalement décorrelés.

À travers ces différents exemples, il est évident que la classification des opales selon leurs roches hôtes n'est pas pertinente. En effet, les termes volcaniques et sédimentaires suggèrent que ces opales se sont formées par les processus hydrothermaux et d'altération continentale respectivement. Or, la genèse de ces opales peut être totalement décorrelée de la roche encaissante. Comme montré précédemment, des roches volcaniques peuvent contenir des opales provenant de l'altération de roches (Éthiopie par exemple) et des roches sédimentaires peuvent subir des processus hydrothermaux précipitant de l'opale (certains gisements brésiliens). Gaillou et al. (2008b) avait montré une différence dans la concentration en baryum dans les opales provenant de roches sédimentaires (> 110ppm) et de roches volcaniques (< 110ppm). Cependant, nos analyses sur des opales de Wegel Tena (contenues dans des roches volcaniques) et les analyses de Dutkiewicz et al. (2015) sur des opales d'Australie (classées comme sédimentaires) montrent des concentrations en baryum ne correspondant pas aux conclusions de Gaillou et al. (2008b). Rondeau et al. (2004) et Vysotskiy et al. (2013) ont déjà mis en garde sur cette classification grâce à des analyses sur des opales contenues dans des roches volcaniques mais montrant une composition isotopique ( $\delta^{18}\text{O}$ ) de basse température (entre 26,2 et 31,5 ‰). Rondeau et al. (2013) ont également soulevé l'impertinence de cette classification.

Cette classification des opales sédimentaires et volcaniques est certes aisée, il est simplement nécessaire de savoir dans quelle roche les opales sont trouvées. Mais l'ambiguïté qu'elle véhicule rend cette nomenclature trop imprécise pour une utilisation géologique.

### 3°) Proposition de classification génétique

Comme montré précédemment, une classification génétique des opales ne peut s'appuyer ni sur la structure (opales-A et -CT), ni sur la roche contenant l'opale. Ici, je propose de classer les opales selon le processus de genèse. L'élaboration d'une classification génétique permet de regrouper les opales, et de rassembler les caractéristiques (physiques, géochimiques ...), selon leur genèse. Ceci pourrait permettre de distinguer des propriétés spécifiques aux opales issues d'un même processus. Les opales sont toutes issues d'un processus d'altération, provoquant la libération de la silice dans un fluide, suivi par la précipitation de cette silice (voir Premier-III-1°). Il existe deux principaux processus permettant la libération de la silice : l'hydrothermalisme et l'altération météorique. La précipitation de la silice est provoquée par un changement des conditions physico-chimiques (pH, température, pression ...) qui est difficilement identifiable. Cette classification se base donc principalement sur les processus d'altération.

Les opales biogéniques proviennent de la précipitation de silice présente dans l'eau par des organismes vivants. Elles ne sont pas associées à un processus de mise en solution contraint, elles sont donc classées à part.

#### a) Hydrothermalisme

L'hydrothermalisme est aujourd'hui restreint aux processus liés à la circulation souterraine de fluides à haute température. Ce type de processus est souvent rencontré dans des zones à fort flux géothermique (principalement zone volcanique). Une définition plus précise a été proposée par Pirajno (1992, 2009). Il définit un système hydrothermal comme un système en deux parties. La première partie est une source de chaleur qui peut être d'origine magmatique, radiogénique, métamorphique ou simplement géothermique. La seconde composante du système est une phase fluide pouvant être de l'eau de mer, météorique, ou connée\* ou dérivée de fluides magmatiques ou métamorphiques. Ces fluides nécessitent un système de circulation (failles, fracture, porosité). Il définit comme hydrothermaux les dépôts minéraux formés par la circulation de fluides chauds (entre 50 et > 500°C). Ces fluides vont altérer les roches traversées et se charger en minéraux dissouts à cause du déséquilibre entre les fluides et la roche. Ils vont transporter ces minéraux en solution jusqu'à ce qu'une variation physico-chimique implique la précipitation de ces minéraux.

Il est donc possible de définir les opales provenant de processus hydrothermaux comme la précipitation de silice provenant de l'altération des roches par des fluides chauds (au-dessus de 50°C). Cette précipitation n'a pas obligatoirement lieu dans la gamme de température de l'altération hydrothermale. En effet, l'opale provenant de fluides hydrothermaux peuvent précipiter à de basses températures (parfois en dessous de 0°C ; opales-A des geysers de Yellowstone étudiées par Channing et Butler 2007). Les opales hydrothermales peuvent donc être séparées en opales précipitées à basse température, et celles précipitées à haute température (> 50°C pour s'accorder avec la définition de fluides hydrothermaux).

#### b) Altération météorique

L'altération météorique (ou altération supergène) est la modification d'une roche sous l'effet des différents agents atmosphériques (eau, vent, variations de température). L'altération désigne ici les transformations chimiques de la roche et les modifications minéralogiques associées. Le qualificatif « météorique » implique le rôle des agents atmosphériques, indiquant des processus de surface (ou à faible profondeur). Ceci exclut les modifications liées à une augmentation de la pression lithostatique (diagenèse et métamorphisme) ou de la température (métamorphisme thermique). L'altération est également opposée au métamorphisme car elle implique des modifications chimiques de la roche, alors que le métamorphisme est considéré comme isochimique (à l'exception des fluides).

Les minéraux des roches soumises à l'altération subissent des modifications. En effet, les minéraux de la majorité des roches ne sont pas à l'équilibre à la surface de la Terre (Goldich, 1938; Lasaga, 1984). Le principal processus intéressant dans notre cas est l'hydrolyse (ou la dissolution au sens large) des minéraux. Il permet de relâcher dans les fluides une quantité de silice dissoute. Dans le cas des opales d'Australie, l'hydrolyse de feldspath est considérée comme une source principale de silice (Darragh et al., 1966; Smallwood et al., 2008; Rey, 2013). Les matériaux mal cristallisés (comme le verre) étant moins résistants à l'altération (Gislason et Eugster, 1987; Wolff-Boenisch et al., 2006). La dissolution du verre volcanique est une source de silice importante. Il est également montré que cette différence de dissolution est plus importante pour les matériaux plus riches en silice (roche de composition acide par exemple ; Wolff-Boenisch et al. 2006).

\* Eau connée : eau interstitielle emprisonnée dans la porosité d'une roche durant sa formation.

La silice en solution va percoler à travers les roches jusqu'à ce qu'un changement physico-chimique engendre une saturation suivie de la précipitation de cette silice. Une variation de pH est souvent considérée comme le principal déclencheur de la précipitation (Iler, 1979c; Horton, 2002; Rey, 2013).

#### *i) Pédogenèse*

La pédogenèse regroupe l'ensemble des processus menant à la création et la différenciation d'un sol. Elle regroupe l'érosion, l'altération météorique ainsi que l'action biologique. La manifestation la plus commune de silice amorphe en surface est la présence de silcrète pédogénique. Ceux-ci sont composés de multiples polymorphes de silice et ils possèdent des caractères pédogéniques (présence de racine, microstructures ; Thiry et Milnes 1991; Thiry et al. 1997; Ulliyott et al. 2004). En plus de ces cuirasses siliceuses, la silice amorphe a souvent été identifiée dans les sols développés sur des cendres volcaniques. Les opales pédogéniques se trouvent en général dans la fraction micrométrique de la partie superficielle du sol (horizon A). Cette opale est trouvée dans des sols d'âge inférieur à plusieurs milliers d'années (Shoji et Masui, 1971; Shoji et al., 1993; Nanzyo, 2002; Ugolini et Dahlgren, 2002). La formation de ce type d'opale est associée à la concentration de silice libérée lors de l'altération du verre volcanique. L'évaporation (ou le gel) de l'eau contenue dans le sol provoque la précipitation de cette silice. Ces opales sont plus abondante dans des conditions climatiques comprenant des précipitations élevées (Shoji et Fujiwara, 1984; Shoji et al., 1993). La saturation en silice est également fortement assistée par la complexation de l'aluminium par des acides humiques d'origine biologique (Shoji et al., 1993; Ugolini et Dahlgren, 2002).

Que ce soit les opales d'altération météorique ou pédogéniques, la précipitation se fait généralement dans des conditions de température basses ( $< 50^{\circ}\text{C}$ ). Dans la littérature consultée, il n'a pas été trouvé d'exemple d'opale dont la source de silice est issue de l'altération météorique (ou pédogénique) précipitant dans des conditions de haute température (définie ici à  $> 50^{\circ}\text{C}$ ). Toutefois, cette possibilité peut être considérée dans la classification.

#### *c) Processus biogénique*

Les processus biologique de précipitation d'opale ne peuvent être considérés de manière équivalente aux processus précédents. En effet, dans le cas de l'opale biogénique, le processus de mise en solution de la silice et de sa précipitation sont différents. L'opale biogénique est principalement issue des diatomées (une algue unicellulaire) et des radiolaires (zooplancton unicellulaire). La formation de ces opales se produit même dans des milieux non saturés en silice. Ces organismes possèdent des organites permettant de créer des particules de silices amorphes qui servent à construire leurs squelettes (Iler, 1979b; DeMaster, 2014).

Les plantes terrestres peuvent également produire de l'opale sous forme de phytolithes. Ceux-ci sont généralement de taille micrométrique ( $< 60\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$ ) et ils se forment dans ou entre les cellules dans les parties aériennes de la plante (tiges et feuilles). Ces phytolithes possèdent un temps de résidence court (entre 1 mois et 1,5 an) dans les régions à climat équatoriale (Iler, 1979b; Crespín, 2008; Sylvestre, 2008; Alexandre et al., 2012).

Toutes ces opales (qui sont essentiellement des opales-A) sont classées comme biogénique.

#### *d) Classification proposée*

La classification génétique proposée ici (Figure V-1) se base sur les processus de mise en solution de la silice ainsi que la température de précipitation. D'abord, les opales sont triées selon qu'elles soient



associées à des processus hydrothermaux ou d'altération météorique. Les opales d'altération sont ensuite triées selon leur association à des processus d'altération météorique (exemple des opales australiennes, Horton 2002; Rey 2013) ou de pédogenèse (opales de Wegel Tena, Rondeau et al., 2012 et cette étude). Ces opales sont principalement précipitées à de basses températures. Parmi les opales hydrothermales, il est possible que la précipitation ait lieu à basse température (par exemple : opale « cryogénique » de Yellowstone, Channing et Butler, 2007 ; possiblement opales slovaques, Caucia et al., 2013), comme à haute température (opales de Virgin Valley, Staatz et Bauer, 1951; Zielinski, 1982 ; opale mexicaines, Spencer et al., 1992). Les opales biogéniques sont classées dans une catégorie à part.

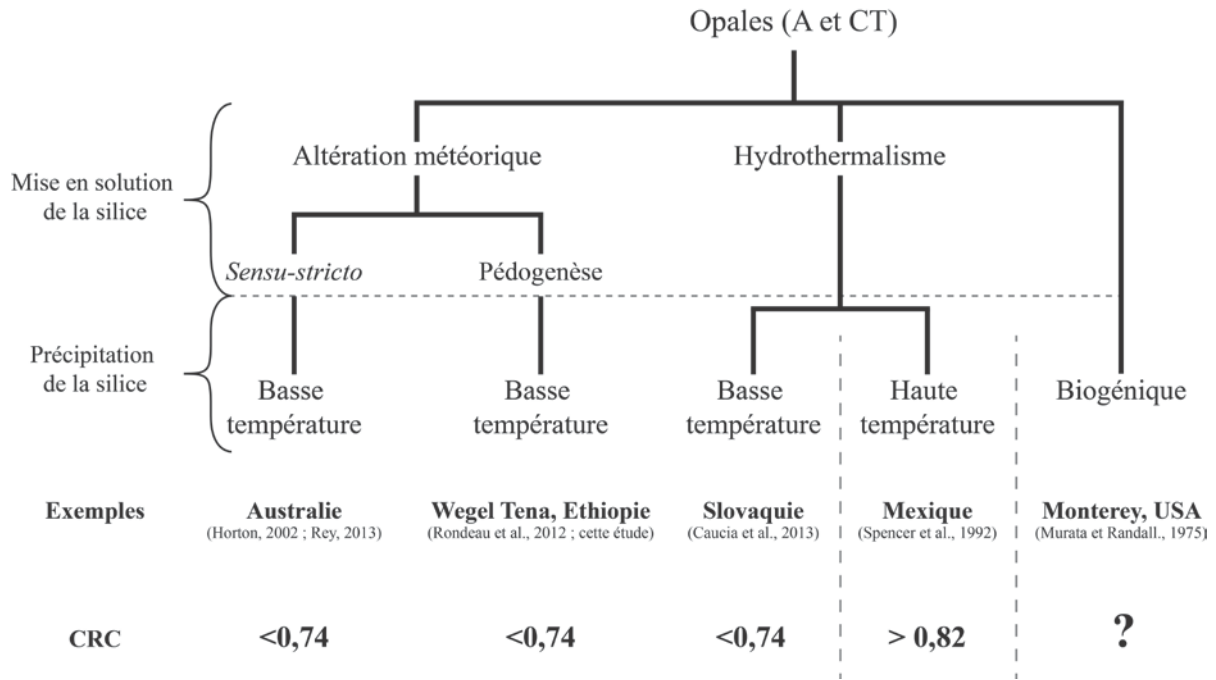


Figure V-1 : Proposition de classification génétique des opales avec exemple de gisement caractéristique.

#### 4°) Structure et processus de genèse

La classification génétique présentée met en relief la décorrélation qu'il existe entre la structure de l'opale (-A et -CT) et le processus de genèse. Comme les exemples pris précédemment, dans la nature, il est possible de trouver des opales-A et des opales-CT provenant des différents processus. Seules les opales biogéniques sont restreintes aux opales-A. Ceci indique que la structure des opales est contrôlée par des paramètres pouvant se retrouver dans les divers processus de genèse. La structure de l'opale est définie lors de la précipitation des nanograins qui vont ensuite construire la microstructure (Gaillou et al., 2008a).

Les types d'opale ne sont pas associés à des gammes de température. En effet, l'opale-A est trouvée dans des environnements de haute température (comme les geysers, Jones et Renaut 2003, 2004) ou des environnements de basse température (Australie par exemple, Rey 2013). De même, les opales-CT se trouvent dans des environnements de haute température (comme le Mexique, Spencer et al. 1992) comme de basse température (comme l'Éthiopie, présenté dans le chapitre troisième).

Les différents types d'opale ne sont également pas associés à des éléments chimiques spécifiques, même si il a été observé que, dans un même gisement, les opales-A possèdent des concentrations moindres en impureté que les opales-CT (Gaillou et al., 2008b). Sachant que les impuretés influent sur

la solubilité des différentes formes de silice (Iler, 1979c), il est probable que la concentration en impureté soit un paramètre important.

Toutefois, le processus de genèse de l'opale ne paraît pas avoir d'incidence sur la structure.

### 5°) Comment déterminer le processus de genèse ?

La classification proposée nécessite de connaître le processus de mise en solution de la silice ainsi que la température de précipitation. Dans de nombreux cas, le processus de mise en solution est bien contraint. En Australie, c'est l'altération des roches qui permet de libérer une grande quantité de silice qui va pouvoir précipiter dans les couches plus profondes (Horton, 2002; Rey, 2013).

La température de précipitation de la silice est parfois bien connue, grâce notamment à des analyses microthermométriques ou les analyses isotopiques. Pour l'Australie, les températures, déduites des analyses isotopiques ( $\delta^{18}\text{O} > 30\text{‰}$ ; Rondeau et al. 2004; Vysotskiy et al. 2013), sont basses ( $\approx 30^\circ\text{C}$ ). Pour les opales du Mexique, les analyses isotopiques et les analyses micrométriques concordent avec une précipitation à haute température ( $> 50^\circ\text{C}$ ; Spencer et al. 1992; Rondeau et al. 2004). Dans la formation de Monterey, les roches opalifères montrent des restes de squelettes de diatomées (Bramlette, 1946) déposé en milieu marin. Cette précipitation est considérée comme à basse température. Le cas des opales slovaques est plus ambigu. De nombreux indices montrent un processus hydrothermal (Kaliciak et al., 1976; Harman et Chovanec, 1981) alors que les analyses isotopiques sur l'oxygène montrent une précipitation à une température inférieure à  $45^\circ\text{C}$  (Rondeau et al., 2004). Caucia et al. (2013) propose une mise en solution par processus hydrothermalisme et une précipitation tardive à plus basse température. Une précipitation à plus basse température concorderait avec la valeur du CRC trouvée pour l'opale slovaque analysée (CRC = 0,72).

#### a) Concavity Ratio Criterion (CRC)

Le CRC, montré précédemment comme pouvant différencier les opales provenant des deux processus, concorde avec cette classification. Il pourrait être un critère permettant de différencier les opales précipitées à haute ou basse température. En effet, l'exemple des opales slovaques suggère que le CRC n'enregistre pas le processus géologique de mise en solution de la silice mais les conditions de température de précipitation. Toutes les opales ayant un CRC supérieur à 0,82 sont issues de processus hydrothermaux avec une précipitation à haute température. Au contraire, les opales avec un CRC inférieur à 0,74 sont issues de processus d'altération météorique, avec également des températures de précipitation basse. Sachant qu'il n'est pas connu de gisement opalifère dont la mise en solution de la silice est issue de l'altération météorique et dont la précipitation est à haute température, une opale ayant un CRC haut est donc, selon notre échantillonnage, une opale hydrothermale à précipitation à haute température.

### 6°) Transformation secondaire par diagenèse

La diagenèse, désignant les modifications minéralogiques et physico-chimiques transformant un ensemble non-cohérent en roche, provoque des changements minéralogiques de la silice. Thermodynamiquement, l'opale-A se transforme en opale-CT puis en calcédoine par diagenèse (Williams et Crerar, 1985; Landmesser, 1995). Bien que ce processus diagénétique ait été observé dans les sédiments marins récents et anciens (Murata et Larson, 1975; Murata et Randall, 1975; Murata et al., 1977; Hein et al., 1978; Behl, 2011; DeMaster, 2014; Meister et al., 2014), des études démontrent que ces transformations ne sont pas inéluctables. Par exemple, les opales-A trouvées en Australie sont datées à plus de 60 millions d'années (Rey, 2013). Ceci montre qu'il est possible de préserver de l'opale-A sur plusieurs millions d'année dans certaines conditions. De plus, l'étude de Mustoe (2008)

sur du bois silicifié propose que les silicifications observées n'ont pas évolué avec la diagenèse, ce qui remet en cause l'inéluctabilité des transformations de la silice durant la diagenèse.

Cependant, aucun gisement d'opale-A n'est plus vieux que l'ère secondaire (inférieur à 10-15 millions d'année pour les opales slovaques ; Zelenka, 1994 ; durant le Jurassique-Crétacé pour les opales brésiliennes de Sao Geraldo do Araguaia ; Collyer et Kotschoubey, 2000). Il paraît donc que, dans certaines conditions, les opales peuvent garder leur structure à travers les temps géologiques. Il est possible qu'en absence d'eau ou de la chimie nécessaire, la silice n'est pas les éléments nécessaires (l'énergie d'activation) pour sa transformation.

Dans les roches de l'ère primaire et du Précambrien, le chert est la forme de silice la plus couramment retrouvée. Les cherts sont des roches siliceuse remplaçant des sédiments préexistants ou d'autres roches (comme les sédiments d'origine volcanique ; Folk 1980; Perry et Lefticariu 2014). Avant l'apparition d'organismes précipitant la silice, la concentration en silice dans les océans était d'environ 60 ppm (alors qu'aujourd'hui, cette concentration atteint 15 ppm au maximum ; Perry et Lefticariu, 2014). Cette concentration permettait une précipitation plus courante dans les sédiments marins précambriens. Ces cherts précambriens ont une importance significative dans la reconstruction paléoenvironnementale de cette époque. En effet, des traces d'organismes peuvent être préservées dans ces roches, ainsi que la signature géochimique de leur environnement de formation (Maliva et al., 1989, 2005; Robert et Chaussidon, 2006; Perry et Lefticariu, 2014). L'apparition des organismes « silicogènes » a permis de fournir des quantités de silice importante (sous forme d'opale-A). Cette silice va subir la diagenèse et se transformer en quartz et calcédoine, constituant les cherts (comme observé à Monterey ; Pisciotto 1981; Behl 2011). L'étude des propriétés spectroscopiques durant la diagenèse pourrait fournir des indications pour la détection de la présence d'organismes « silicogènes » dans le passé de Mars. En effet, les cherts peuvent contenir des traces de vie fossiles, ou être issues de la diagenèse de silice biogénique. De plus, certains cherts sont restreints à des dépôts précambriens, caractérisés par la présence d'un océan riche en silice incompatible avec la présence d'organismes « silicogènes » (Maliva et al., 2005; Perry et Lefticariu, 2014).

## II- Détectabilité de silice martienne

La présence de silice sur Mars peut apporter des indices sur les conditions passées. En plus d'être un excellent préservateur d'éventuelles traces fossiles ou des conditions géochimiques de l'environnement de formation (comme les cherts ; Maliva et al. 1989, 2005; Robert et Chaussidon 2006; Perry et Lefticariu 2014 ; ou les opales de Wegel Tena ; Chapitre Troisième), la silice peut permettre de contraindre les processus qui avaient lieu sur Mars (hydrothermalisme, altération météorique, pédogenèse voire biogénèse). Le processus de formation de la silice est souvent interprété via la présence des minéraux et morphologies associés à celle-ci. Tantôt associée à des processus hydrothermaux (comme dans Toro Crater ou Nili Patera ; Marzo et al. 2010; Skok et al. 2010; Smith et al. 2013) ou à l'altération par des eaux souterraines (comme à Terra Sirenum ou Marwth Vallis ; McKeown et al. 2008, 2009, 2011; Wray et al. 2011; Smith et al. 2013), la silice peut également porter des informations sur ces conditions (comme montré dans Chapitre Quatrième). En effet, dans ce travail, des critères permettant la détermination de la structure et de l'environnement de genèse ont été développés. L'identification de processus pédogénétiques (comme observés en Éthiopie) montrerait que dans le passé, Mars a connu des conditions climatiques permettant le développement d'un sol. De même, la présence de séquences de silice diagénétique (opale-A, opale-CT et calcédoine) suggérerait des dépôts de silice importants, essentiellement observés sur Terre lors de la présence d'organismes permettant sa précipitation en grande quantité.

Même si la présence de silice martienne est démontrée, les données acquises par les différents instruments sont-elles suffisamment précises pour permettre de discriminer la nature de cette silice, ainsi que leur processus de formation ?

### 1°) Détections orbitales

L'essentiel des détections orbitales de silice sur Mars s'appuie sur les signatures dans l'infrarouge. Toute la gamme de l'infrarouge (proche, moyen et lointain, défini dans le chapitre deuxième-III-2°-a est utilisée pour identifier la silice. La méthode de détection par orbitale utilise des spectro-imageurs. Ces instruments possèdent la particularité d'acquérir un spectre pour chaque pixel d'une image de la surface planétaire (l'ensemble de ces données est appelé un cube). Deux principaux types de spectro-imagerie existe, le multispectrale (utilisant des capteurs à bandes spectrales larges et non-contiguës) et l'hyperspectrale (utilisant des capteurs à bandes étroites et contiguës).

#### a) Spectro-imageurs

##### i ) Proche infrarouge

Les bandes de l'eau incorporées dans la silice (visibles dans le proche infrarouge) ont été utilisées dans la première détection de silice par orbitale (Milliken et al., 2008). Cette détection a été faite grâce au spectro-imageur hyperspectral Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM), qui acquiert un spectre entre 0,4 et 4  $\mu\text{m}$  (entre 25000 et 2500  $\text{cm}^{-1}$ ) par pixel d'image acquis, embarqué sur la sonde Mars Reconnaissance Orbiter (MRO). Dans cette gamme, la résolution spectrale est de 6,5 nm, soit entre 400 et 5  $\text{cm}^{-1}$  de résolution en fonction de la gamme spectrale\*. Cet instrument permet de faire des images avec une résolution spatiale de 18 m par pixel dans les meilleures conditions (Murchie et al., 2007).

---

\* Attention, la conversion de longueur d'onde ( $\mu\text{m}$  ou nm) en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) n'est pas une relation linéaire ( $\nu_{(\text{cm}^{-1})} = 1/\lambda_{(\text{cm})}$ ). De fait, une résolution spectrale en longueur d'onde n'aura pas le même équivalent en nombre d'onde en fonction de la gamme étudiée.

Un autre spectro-imageur utilise le proche infrarouge : l'Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, la Glace et l'Activité (OMEGA). Cet instrument, embarqué sur la sonde Mars Express, permet d'acquérir des spectres entre 0,38 et 5,1  $\mu\text{m}$ . Dans la gamme 0,93- 2,73  $\mu\text{m}$  (10750 et 3660  $\text{cm}^{-1}$ ) qui nous intéresse, la résolution spectrale est de 13 nm (ce qui équivaut à une résolution de  $\approx 150 \text{ cm}^{-1}$  dans les basses longueurs d'onde et de  $\approx 17 \text{ cm}^{-1}$  dans les hautes). Il permet de faire des images avec une résolution spatiale de 350 m par pixel au mieux (Bibring et al., 2004).

## ii ) *Moyen et lointain infrarouge*

La gamme d'infrarouge moyen et lointain est également exploitée grâce au Thermal Emission Imaging System (THEMIS), un spectro-imageur multispectral qui possède 10 canaux de mesure entre 6,5 et 15  $\mu\text{m}$  (entre  $\approx 1540$  et 660  $\text{cm}^{-1}$  ; Christensen et al., 2004). Un autre instrument, le Thermal Emission Spectrometer (TES) à bord de Mars Global Surveyor, échantillonne cette gamme (de 6 à 50  $\mu\text{m}$  ; de 1665 à 200  $\text{cm}^{-1}$ ) avec une résolution spectrale de 5 et 10  $\text{cm}^{-1}$  (Christensen et al., 1992). Cependant, bien que TES possède une résolution spectrale plus fine, sa résolution spatiale (plusieurs kilomètres) est beaucoup plus large que THEMIS ( $\approx 100$  m par pixel au maximum).

La gamme de l'infrarouge moyen et lointain est utilisée pour la distinction des différentes phases de silice (Lippincott et al., 1958; Michalski, 2003) ainsi que pour quantifier l'abondance en silice sur la surface (Lyon, 1965; Vincent et Thomson, 1972; Walter et Salisbury, 1989; Ramsey et Christensen, 1998). Seul l'instrument TES possède la capacité spectrale de distinguer les différentes phases de silice. Cependant, la résolution spatiale de TES est trop faible (et la plupart des indices de silice trop étroit) pour faire que ce soit possible. De fait, l'infrarouge moyen et lointain par orbitale sur Mars est utilisé principalement pour la quantification de la concentration en  $\text{SiO}_2$  sur de vastes surfaces (Smith et al., 2013).

## b) *Limite de l'instrumentation*

Les détections de silice sur Mars sont soumises aux mêmes limites et biais que la détection de tous les minéraux hydratés. La résolution spectrale des spectro-imageurs CRISM et OMEGA est considérée comme suffisante pour la détection de la majorité des minéraux hydratés (Carter et al., 2013). Statistiquement, il a été démontré que la résolution spatiale est le facteur limitant à la détection. En effet, Carter et al. (2013) a montré que la densité de détection (nombre de détection par unité de surface) a augmenté avec l'amélioration de la résolution spatiale.

Une autre limite de la détection via les spectro-imageurs orbitaux est imputée à la poussière couvrant la planète. Cette poussière, composée principalement de silicates anhydres riches en fer, couvre  $\approx 88\%$  de la surface de la planète (Poulet et al., 2007; Ody et al., 2012; Carter et al., 2013). La composition de la surface devient inaccessible par spectro-imagerie dès qu'une couche de plusieurs centaines de micromètres couvre cette surface (Singer et Roush, 1983; Fischer et Pieters, 1993). La majorité des détections de minéraux hydratés sont donc faites dans les zones moins couvertes de poussière (Carter et al., 2013).

Les spectres acquis sont corrigés de l'atmosphère martienne, principalement composée de  $\text{CO}_2$  (Owen et al., 1977). La présence de  $\text{CO}_2$  implique 3 bandes fines dans la région autour de 2  $\mu\text{m}$  (1,955, 2,013 et 2,060  $\mu\text{m}$  ; 5115, 4968 et 4855  $\text{cm}^{-1}$  ; Martin et Barker 1932), donc proches de la zone de l'eau moléculaire de la silice. La correction de ces bandes d'origine atmosphérique se fait principalement par l'utilisation d'une technique appelé « volcano-scan ». Le principe (simplifié) est de prendre un spectre au sommet d'Olympus Mons (un volcan, point culminant de Mars) et un spectre dénué de poussière et de glace à la base de ce volcan. Un algorithme va calculer la différence entre les deux spectres (correspondant à l'atmosphère) et corriger les spectres (McGuire et al., 2009). Cette correction est largement utilisée et induit de légères approximations dans cette gamme.

## c) Librairie spectrale

La détection des minéraux se réfère à des spectres obtenus après correction et des bibliothèques spectrales recensant une grande quantité de minéraux. Les librairies utilisées sont principalement celles de l'USGS (Clark et al., 2007) et RELAB (Pieters, 2010). Dans la librairie de l'USGS, seul deux opales sont présentes (contre 17 spectres disponibles pour les olivines). La première (TM8896) est identifiée comme un mélange d'opale-A et -CT et la seconde (WS732) est une opale-CT riche en cristobalite. Les descriptions fournies suggèrent que ces deux opales sont issues de la diagenèse d'opale biogénique.

La librairie RELAB fournit les spectres de 9 opales (les spectres sont présentés en Figure V-2):

- 4 proviennent de différentes zones du système hydrothermal de Taupo (Nouvelle Zélande ; Goryniuk (2004)
- 1 provient de sédiments marins profonds
- 1 provient de Virgin Valley
- 1 synthétique
- 2 sont d'origine inconnue.

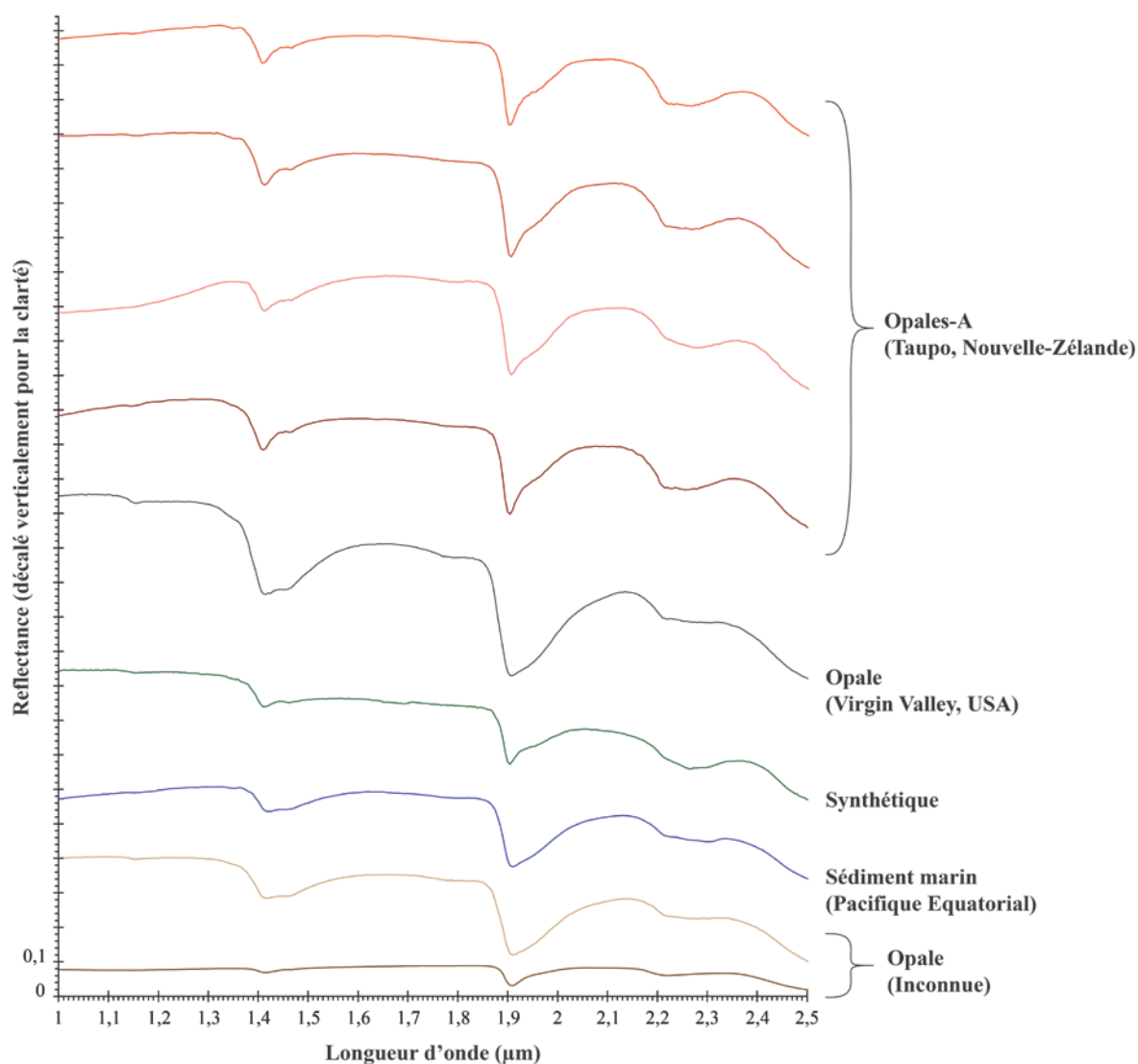


Figure V-2 : Spectres des opales issues de la librairie spectrale RELAB utilisés comme référence pour les spectres de silice martienne.



Ces bibliothèques spectrales (USGS et RELAB) possèdent plusieurs points faibles. D'une part, certains des échantillons sont mal caractérisés au niveau de leur structure (opale-A ou -CT). D'autre part, les échantillons ne retranscrivent pas la grande variété de contextes dans lesquels la silice peut être trouvée. L'opale biogénique est bien représentée (les deux opales de l'USGS et une opale de RELAB), tout comme l'opale hydrothermale (4 opales de RELAB). Mais il n'est pas présenté des opales provenant de contexte d'altération météorique, qui fait pourtant partie des processus importants de création d'opale. De plus, les résultats présentés dans le Chapitre Quatrième montrent que le contexte de précipitation joue un rôle dans la forme de la bande, il est donc important de prendre en compte la majorité des contextes de formation.

L'échantillonnage utilisé dans le Chapitre Quatrième pourrait apporter une variété de silice complémentaire à ces bibliothèques spectrales.

#### d) Applications de critères spectraux

Il est important de prendre des précautions quant à l'utilisation de critères spectraux acquis en conditions terrestres pour des détections martiennes (Bishop et Pieters, 1995; Rice et al., 2013). Les conditions martiennes (notamment la basse pression) a pour effet de modifier l'hydratation de la silice, donc les bandes de la silice dans le proche infrarouge (utilisées dans l'identification). Les expériences en laboratoire en conditions martiennes montrent que l'eau moléculaire s'évacue de la même manière que lors du chauffage (Milliken et al., 2008; Rice et al., 2010b, 2013).

Comme montré précédemment, il est possible d'extraire des informations sur la phase minéralogique grâce aux spectres dans la région du proche infrarouge.

#### i) *Détectabilité instrumentale*

##### 1. Résolution spectrale

La seconde question essentielle avant l'application de critères spectraux terrestres est de vérifier si les critères sont visibles avec les instruments utilisés. Pour une utilisation orbitale des critères développés dans le Chapitre Quatrième, la résolution spectrale la plus fine est celle de CRISM (6,55 nm ; Murchie et al. 2007). Cependant, cette résolution ne permet pas d'appliquer le critère de position du maximum apparent sur la bande à  $1,9 \mu\text{m}$  ( $5200 \text{ cm}^{-1}$ ). En effet, ce critère implique une variation de quelques  $\text{cm}^{-1}$  alors que CRISM ne peut différencier, dans cette gamme spectrale, deux points séparés de moins de  $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ . Ce critère ne pourrait donc pas être utilisé avec CRISM. Pour le CRC, il est probable que le problème soit identique car il s'appuie sur un positionnement précis du maximum apparent. De plus, la correction atmosphérique implique des variations dans les bandes de  $\text{CO}_2$  proche de la zone à  $2 \mu\text{m}$ . Notamment, la correction de la bande à  $1,955 \mu\text{m}$  (soit  $5115 \text{ cm}^{-1}$ ) est critique car le CRC implique de prendre l'absorption de la bande à  $5100 \text{ cm}^{-1}$  (Figure V-3).

CRISM étant le spectro-imageur utilisant la résolution spectrale la plus fine, ces critères ne sont pas utilisables pour des détections orbitales.

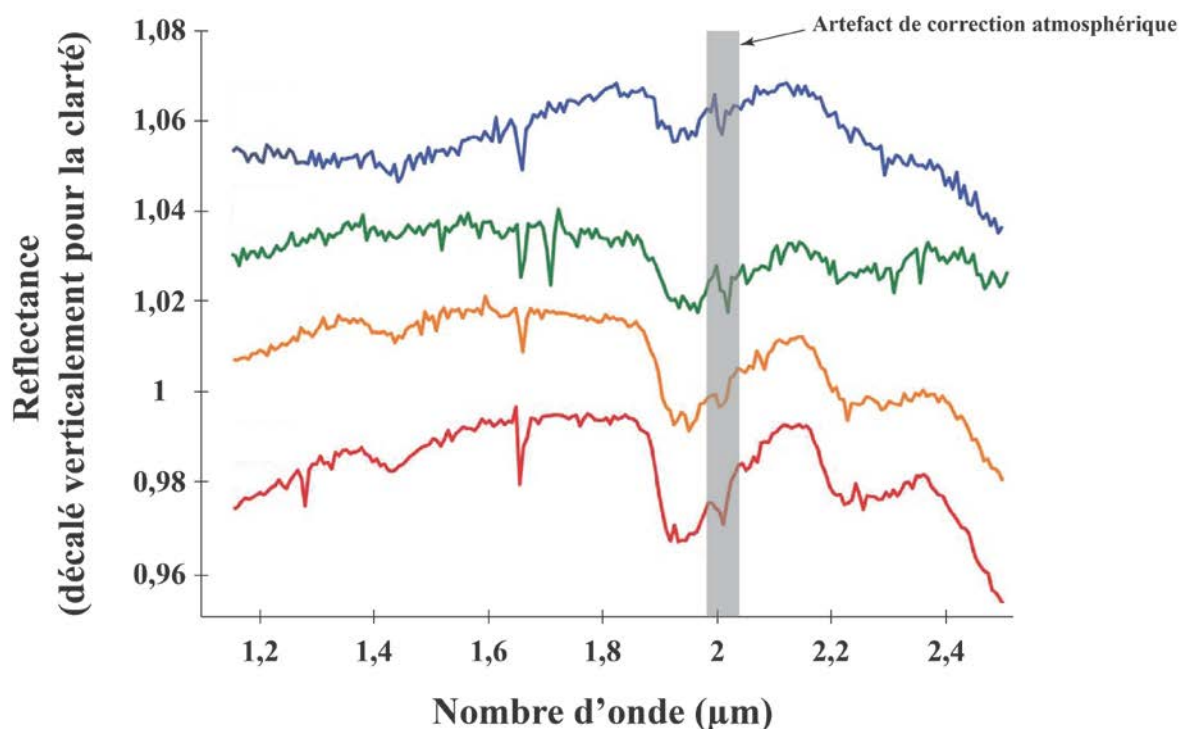


Figure V-3 : Spectres acquis par CRISM sur les indices de silice près de Antoniadi Crater (modifié de Smith et Bandfield 2012) et corrigé selon la méthode « volcano-scan » de McGuire et al. (2009). Le spectre montre un artefact dû à cette correction sur la partie basse fréquence (haute longueur d'onde) de la bande à 1,9  $\mu\text{m}$ .

## 2. Résolution spatiale, problème de mélange

La résolution spatiale implique également des problèmes de détectabilité. En effet, même avec la meilleure résolution spatiale actuellement disponible pour l'orbitale (18 m par pixel) il est peu fréquent d'observer des dépôts de silice amorphe pure sur une telle étendue. Il est donc vraisemblable que la silice soit mélangée avec d'autres minéraux possédant des bandes d'absorption aux mêmes longueurs d'onde. Dans l'étendue d'un pixel (plusieurs centaines de mètres carrés), deux phases peuvent se côtoyer. Ces différentes phases sont mélangées soit de manière « surfacique » (par exemple, sur 20 m<sup>2</sup> du pixel, 10 m<sup>2</sup> d'une phase pure, et 10 m<sup>2</sup> d'une seconde), soit de manière intime (mélange de deux phases même à une échelle spatiale réduite, typiquement, le mélange de deux poudres). La signature infrarouge des mélanges surfaciques est la moyenne des spectres de chaque composant du mélange, pondérée à la proportion surfacique de chaque constituant (mélange dit linéaire). Cependant, pour les mélanges intimes, le mélange ne se comporte pas obligatoirement linéairement à cause de facteurs comme la taille des grains et la diffusion des différents composants (Nash et Conel, 1974; Hapke, 1981; Mustard et Pieters, 1989; Bishop et Dummel, 1996).

Il est donc important de contraindre le seuil à partir duquel la concentration en silice amorphe est suffisante pour être détectée via les spectro-imageurs. Des mélanges intimes entre de la montmorillonite, de la kaolinite, de l'obsidienne et de l'opale-A montre que ces mélanges se comportent de façon linéaire dans la gamme 0,3 – 2  $\mu\text{m}$  (McKeown et al., 2011). Cependant, pour la gamme 2-2,5  $\mu\text{m}$ , ces mélanges ne se comportent plus linéairement. Il a également été montré qu'une pellicule de silice de plusieurs dizaines de microns recouvrant des grains montre également une signature de silice amorphe (Minitti et al., 2007; Seelos et al., 2010). Sachant que les signatures infrarouges étudiées ici sont limitées à de la silice hydratée pure, le mélange avec d'autres minéraux impliquent des formes de bandes différentes. Les mélanges ont donc un fort impact sur la caractérisation minérale par infrarouge.

## ii) Couplage de méthodes

Les critères spectraux développés ici sont utilisables exclusivement pour la silice. Dans ce cas, il est essentiel de vérifier que la surface soit exclusivement, ou au moins principalement, constituée de silice. Pour cela, le couplage entre différentes techniques est essentiel. Comme résultats préliminaires, il a été acquis le spectre de poudre de 3 silices (ayant 3 formes de bandes différentes) et d'un tuf frais récolté en Éthiopie (gisement de Timkete Bahir ; Figure V-4). Dans le proche infrarouge, l'eau dans la silice possède un signal très proche celle contenue dans la rhyolite. Seule la bande vers  $2,2\ \mu\text{m}$  ( $4500\ \text{cm}^{-1}$ ) paraît être différente entre les opales et le tuf rhyolitique. Ceci implique qu'il serait impossible de discriminer les gisements d'opale du tuf rhyolitique de gisement analogue à Wegel Tena (pédogénétique) en utilisant seulement le proche infrarouge.

Dans ce cas, l'utilisation d'autres méthodes, notamment la spectroscopie dans l'infrarouge moyen et lointain permet de discriminer ces deux types de minéralogie (Lyon, 1965; Michalski, 2003). Cependant, actuellement, les sondes ne possèdent pas de spectromètre avec une résolution spatiale suffisante pour un couplage efficace entre les spectro-imageurs dans le proche infrarouge et ceux dans les infrarouges à plus grande longueur d'onde.

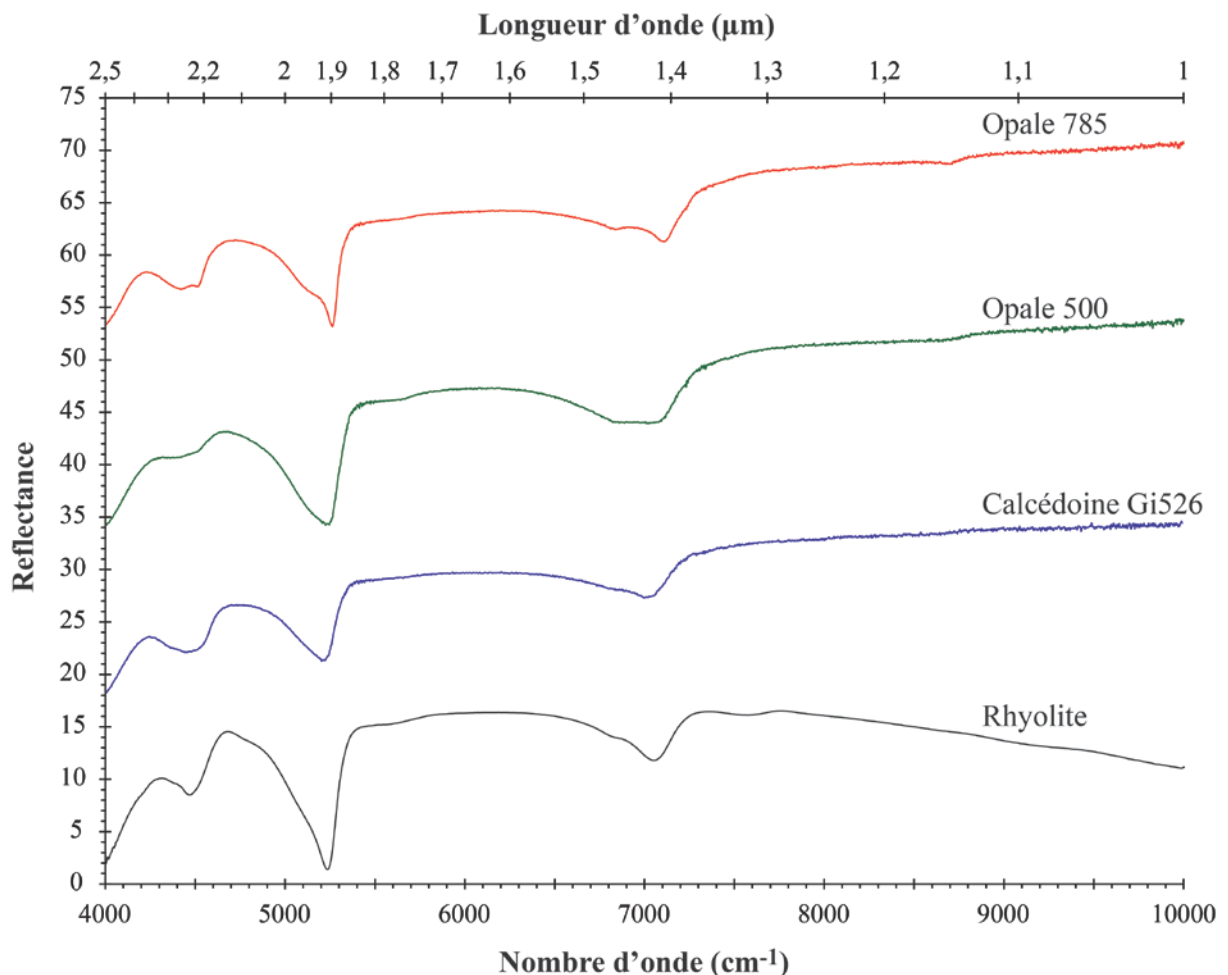


Figure V-4 : Spectres en réflectance de poudres de silice et de rhyolite. Les silices correspondent aux échantillons utilisés dans le Chapitre Quatrième. La différence entre le tuf rhyolitique et la silice pour les bandes à  $5200\ \text{cm}^{-1}$  ( $1,9\ \mu\text{m}$ ) et  $7000\ \text{cm}^{-1}$  ( $1,4\ \mu\text{m}$ ) n'est pas significative.

Dans l'état actuel des connaissances, les infrarouges moyens et lointains n'ont pas montré de critère permettant de différencier les opales provenant de milieux de précipitation différents. Le couplage entre les gammes d'infrarouge permettrait donc de contraindre la nature et l'environnement géologique de dépôt de la silice.

La spectro-imagerie orbitale a permis d'observer que la silice hydratée était présente sur de nombreuses zones de Mars. Cependant, la détermination de la structure de la silice, ainsi que l'environnement de dépôt, est sujet à de nombreux problèmes intrinsèques à la technique. En effet, l'atmosphère et la poussière constitue des obstacles naturels à l'obtention d'un signal de silice pleinement exploitable. L'avantage certain des détecteurs orbitales est l'étendue de la surface étudiée. Cette technique permet d'observer de grandes surfaces (plusieurs 100 m<sup>2</sup> à plusieurs km<sup>2</sup>) et de les cartographier grâce aux signatures infrarouges et morphologies spectrales observées. Il est toutefois intéressant de déterminer des zones présentant des signatures suggérant des dépôts de silice, au vue de futures investigations via des analyses *in-situ*.

## 2°) Analyses *in-situ*

Diverses missions ont été (et seront) lancées sur la surface de Mars pour en déterminer la géologie et en déduire les conditions qui y ont régnées (au vue également de déterminer si la vie a pu s'y développer). Bien que ces analyses soient restreintes à des zones restreintes, elles possèdent l'avantage d'être moins affectées par l'atmosphère. De plus, les rovers possèdent une gamme plus large de méthodes d'analyses minéralogiques (autant sur la chimie que sur la structure).

### a) Spectro-imagerie

La première détection de silice hydratée *in-situ* a été faite grâce à un spectro-imageur embarqué sur le rover Spirit dans Gusev Crater (Squyres et al., 2008). Le Miniature Thermal Emission Spectrometer (Mini-TES) a permis d'acquérir des spectres entre 450 et 1500 cm<sup>-1</sup> avec une résolution spectrale de 10 cm<sup>-1</sup>. Il possède une résolution spatiale entre 7 et 18 cm par pixel pour une surface éloignée à 10 m (Christensen, 2003). Mini-TES possède la capacité spectrale de distinguer les différentes phases de silice grâce à leurs signatures dans l'infrarouge moyen et lointain (Lippincott et al., 1958; Michalski, 2003).

Les autres spectro-imageurs actuellement embarqués ne couvrent pas la gamme spectrale dans laquelle les principales absorptions caractéristiques de la silice sont visibles, ou de l'eau qu'elle contient. En effet, la caméra multispectrale Panoramic Camera (Pancam), à bord des Mars Exploration Rovers (MER : Spirit et Opportunity) possède deux canaux à 0,934 et 1,009 µm (à ≈ 10700 et 9900 cm<sup>-1</sup> ; Bell et al. 2003). Sur Mars Science Laboratory (MSL, alias Curiosity), les Mast-Mounted Cameras (Mast-cams) possèdent deux filtres permettant de regarder à 0,935 et 1,035 µm (≈ 10700 et 9660 cm<sup>-1</sup> ; Malin et al. 2010). Bien qu'il existe une harmonique des bandes de l'eau dans la silice vers 0,95 µm (≈ 10530 cm<sup>-1</sup>, qui n'a pas été étudié ici), Rice et al. (2013) a montré que cette bande n'était ni diagnostique de la silice hydratée, ni visible avec ces instruments embarqués.

### b) Autres instruments embarqués

Les rovers possèdent d'autres instruments qui permettent l'identification de la silice. Sur les MER, l'analyse par les spectro-imageurs peut être associée à des analyses chimiques par microanalyse X (Chapitre Deuxième-II-1°) a) . En effet, les premières détecteurs par spectro-imagerie de silice dans Gusev Crater ont été couplées aux analyses APXS (Alpha Particle X-ray Spectrometer ; Rieder et al.

2003) permettant de conclure que la silice était pure jusqu'à 80-98% poids (Ruff et al., 2011). Ce type d'analyse contraint la chimie, mais il n'est pas possible d'en déduire le polymorphe de silice impliqué.

Mars Science Laboratory (MSL, alias Curiosity) possède une batterie d'instruments beaucoup plus large pour l'analyse minéralogique. Un APXS est également présent sur MSL, avec des améliorations par rapport à ceux embarqués sur les MER, permettant des analyses chimiques sur une surface d'environ 20 cm<sup>2</sup> (Gellert et al., 2009). L'APXS se base sur les principes de la microanalyse X (Chapitre Deuxième-II-1°) a) qui n'analyse normalement pas les éléments légers ou volatiles, mais des techniques de simulation permettent de déduire l'hydratation de la cible (Campbell et al., 2008). La proportion en eau dans les silices peut permettre de déduire quelques indices sur la phase siliceuse analysée (les opales possèdent des concentrations en eau plus élevées que les calcédoines). La chimie est également accessible grâce à Chemical & Camera (ChemCam), qui se base sur les principes du Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS ; Maurice et al. 2012; Wiens et al. 2012). Cette méthode consiste à pulvériser, via un puissant laser, une partie de l'échantillon qui va être transformée en plasma, dont le rayonnement émis sera analysé. Cette spectroscopie permet d'avoir la chimie de la cible sur une surface inférieure à 1 mm<sup>2</sup>. Ces techniques permettent donc de déterminer la présence de silice, mais difficilement la phase. Pour cela, l'instrument CheMin permet d'acquérir des diffractogrammes des minéraux. En se basant sur la diffraction des rayons X, qui permet de connaître les paramètres structuraux des minéraux, il est possible de déduire sous quelle forme est la silice (Blake et al., 2009, 2012). MSL est donc le rover actuellement le plus à même de détecter et d'analyser la silice sur Mars de façon efficace. Cependant, aucun instrument disponible ne permet d'en déduire le processus de formation (aucune spectroscopie infrarouge disponible).

#### c) Futures missions

##### i) *ExoMars*

Le programme ExoMars de l'agence spatiale européenne (ESA ; en collaboration avec le Roscosmos, l'agence spatiale russe) prévoit de lancer un orbiteur et un rover. Sur ce dernier, plusieurs instruments sont dédiés à l'analyse de la minéralogie. Deux spectro-imageurs sont prévus pour l'analyse minéralogique. ISEM (Infrared Spectroscopy for ExoMars) et MicrOmega permettent d'acquérir des spectres dans les gammes 1,1-3,3  $\mu\text{m}$  (3030-9090 cm<sup>-1</sup>) et 0,9-3,5 (2850-11100 cm<sup>-1</sup>)  $\mu\text{m}$  respectivement (Pilorget et al., 2012; Korabiev et al., 2014). Bien que la résolution spectrale soit assez faible ( $\approx 25$  cm<sup>-1</sup> pour ISEM,  $\approx 20$  cm<sup>-1</sup> pour MicrOmega), ces analyses s'affranchissent des problèmes induits par les corrections atmosphériques et la résolution spatiale. En plus de l'analyse infrarouge, le rover sera équipé de l'instrument Raman Laser Spectrometer (RSL ; Rull et al. 2011) qui permet d'acquérir des spectres Raman, avec lequel il est possible de déduire la structure (voir Chapitre Deuxième-2°). Cette mission a également pour but de récolter des échantillons au vue d'un retour sur Terre. Ce rover possèdera donc une gamme instrumentale suffisante pour une étude plus fine de la silice martienne.

##### ii) *Mars2020*

La mission américaine Mars2020, prévue pour un lancement en 2020, est constituée d'un rover, ressemblant à l'actuel MSL. Le rover accueillera l'instrument français SuperCam, une version améliorée de ChemCam. Cet instrument est un couplage de LIBS (comme ChemCam, permettant d'avoir la chimie précise), de Raman (pour la structure) et d'analyse infrarouge (Maurice et al., 2015). En plus de la spectroscopie Raman (caractérisant le polymorphe de silice), cet instrument pourra possiblement permettre un calcul du CRC (grâce à l'analyse infrarouge), identifiant ainsi des indices sur

la formation de ces silices. Cet instrument possède tous les atouts pour permettre de récolter le maximum d'informations que peut fournir la silice.

Sur ce rover, Il est également prévu d'embarquer un instrument permettant d'acquérir la chimie par microanalyse X (appelé PIXL pour Planetary Instrument for X-ray Lithochemistry ; Allwood et al. 2015).

La silice martienne a déjà été identifiée sur Mars, essentiellement grâce aux spectro-imageurs embarqués sur les sondes orbitales. Ces détections ont permis de montrer que la silice est associée à divers minéraux, ainsi qu'à plusieurs types de morphologie. Cependant, les problèmes intrinsèques à cette méthode ne permettent pas d'identifier de façon plus précise la phase de silice détectée, et encore moins d'en déduire le processus de genèse. En effet, les critères développés dans ce travail de thèse ne sont pas utilisables par ces instruments. La spectro-imagerie orbitale est donc limitée pour l'identification des phases et des processus de genèse de la silice sur Mars.

En revanche, les instruments embarqués sur les rovers à la surface de Mars pourraient permettre une investigation plus poussée. Actuellement, c'est le rover Curiosity (MSL) qui possède la gamme instrumentale plus à même d'extraire le maximum d'informations de la silice (la structure via CheMin et la chimie via ChemCam). Cependant, aucun outil ne permet de déduire son environnement de genèse par spectroscopie infrarouge. Les futurs rovers, ExoMars et Mars2020 possèdent tous les appareils d'analyse pour déduire la structure (notamment grâce au Raman) et l'environnement de genèse (avec des spectro-imageurs infrarouges). Les questions sur certains affleurements de silice martienne devront donc attendre les nouveaux rovers pour qu'elles trouvent des réponses.





# Conclusion et perspectives

Durant ce travail de recherche, il a été possible d'identifier les processus permettant la formation de silice amorphe hydratée. Dans tous les processus impliqués, il existe deux étapes précises. D'abord, la silice est mise en solution dans un fluide, généralement aqueux. Cette libération de la silice peut avoir lieu via des fluides chauds (hydrothermalisme) ou des fluides météoriques (altération continentale). Ensuite, des changements physico-chimiques (pH, température ...) provoquent la précipitation de la silice sous sa forme amorphe. La précipitation peut être assistée par des êtres vivants. Avec les différentes méthodes utilisées, aussi hétéroclites que complémentaires (voir Chapitre Deuxième), il a été possible d'identifier quel processus est impliqué dans un cas particulier (gisement de Wegel Tena, Éthiopie) ainsi que de déterminer des différences entre les silices issues de divers processus.

Au Chapitre Troisième, l'étude précise du gisement de Wegel Tena a permis de mettre en évidence que la création d'un sol sur des roches volcaniques peut induire la précipitation de grande quantité d'opale. En effet, ce processus était déjà connu pour former de l'opale, mais jamais de qualité gemme et dans ces quantités. Le développement d'un sol, avec l'altération chimique du verre et des feldspaths alcalins, libère des quantités de silice importante. La fragmentation, engrangeant les microstructures typiques de la pédogenèse, ainsi que les cavités, issues de la mise en place de la roche, aide à créer les espaces permettant la précipitation de cette silice. Il est possible que les agiles illuviales, figures typiques des sols, peuvent également servir à la concentration de la silice dans les cavités qu'elles tapissent. Le dépôt de la couche au-dessus de la surface ainsi altérée stoppe la percolation de l'eau et provoque la précipitation de l'opale. Les valeurs du  $\delta^{18}\text{O}$  sur ces opales (entre 26 et 31 ‰) évoque une précipitation à une température entre -1 et 45 °C. Ce processus paraît se répéter dans le temps. De plus, la zone particulière de Tirtrya suggère que la silice issue de l'altération d'un tuf rhyolitique peut précipiter en opale dans les vésicules d'une couche sous-jacente de nature très différente (ici, un basalte andésitique). Ces observations remettent en cause le lien parfois évoqué dans la littérature gemmologique entre l'encaissant et l'opale.

L'origine pédogénétique de ces opales explique l'organisation stratiforme des lentilles opalifères, de même que son association avec des argiles de type smectite. Ces caractéristiques peuvent aider à comprendre certains gisements de silice amorphe hydratée détectés sur Mars. L'hypothèse pédogénétique, rarement évoquée dans la littérature martienne, est donc à considérer dans les dépôts de silice observés. De plus, la preuve d'une origine pédogénétique de silice sur Mars apporterait la preuve que, dans le passé, cette planète a pu connaître un environnement favorable à la vie.

Au Chapitre Quatrième, un échantillonnage large de silice amorphe hydratée a été utilisé pour comprendre de façon précise l'incorporation de l'eau dans la structure de ces silices. Une meilleure compréhension ouvre sur la possibilité de distinguer structure et processus de formation de ces silices via une analyse spectrale. Cette étude a permis de montrer que l'hydratation de la silice est dépendante de sa structure et des processus de précipitation. L'analyse des bandes caractéristiques de cette hydratation a mené à la création de différents critères spectraux pouvant discriminer la structure et le processus de formation de ces silices. Par exemple, le maximum apparent de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  est toujours à plus basse fréquence dans les opales-CT et calcédoines ( $< 5244\text{ cm}^{-1}$ ) que dans les opales-A ( $> 5244\text{ cm}^{-1}$ ). De plus, le Concavity Ratio Criterion (CRC), développé durant ce travail, est basé sur un calcul géométrique permettant de quantifier la concavité de la partie basse fréquence des bandes infrarouges. Sur la bande caractéristique de l'eau moléculaire (à  $5200\text{ cm}^{-1}$ ), une valeur supérieure à 0,82 a été calculée seulement sur les spectres d'opales issues de processus hydrothermaux de notre échantillonnage, alors que les spectres d'opales issues de l'altération continentale possèdent un CRC inférieur à 0,74. La forme de la bande porte donc les informations sur la genèse de la silice.

L'évolution de ces bandes avec le chauffage a permis de comprendre que la microstructure avait une influence importante sur l'hydratation. En effet, des opales montrent une évolution brusque des formes et des aires des bandes d'hydratation à des températures d'environ 400°C, suggérant une évacuation de l'eau sous pression. Ces opales ne possèdent pas un réseau de fractures ou une porosité suffisante pour évacuer l'eau. Alors que d'autres montrent une baisse progressive, évoquant une microstructure avec une porosité ou un réseau de fracture efficace. De plus, des températures élevées impliquent que les critères définis à température ambiante deviennent parfois inutilisables. Cependant, les critères ouvrent une voie intéressante à l'identification de la géologie de la silice martienne.

Au Chapitre Cinquième, il a été passé en revue des approximations fréquemment rencontrées dans la littérature gemmologique. En effet, de nombreux travaux suggèrent un lien entre la structure de l'opale, son encaissant ainsi que son processus de formation. Les divers exemples de la géologie de gisements d'opale dans le monde apportent autant de doutes sur ces liens. Afin de pouvoir plus aisément déterminer les différences qu'impliquent le processus de formations sur les propriétés (géochimiques, spectroscopiques ...) des opales, une nouvelle classification génétique des opales a été proposée. Cette classification est basée sur la littérature et les analyses faites durant ce travail.

Ensuite, il a été évoqué la possibilité de pouvoir déterminer les processus de genèse de la silice martienne grâce aux données actuellement disponibles, ou aux instruments des missions futures. Bien que les données orbitales permettent d'identifier la présence de ce type de silice, il est apparu qu'il était impossible d'en déduire plus d'informations (notamment à cause des diverses corrections). Cependant, les analyses par les rovers sur la surface pourraient apporter les indices nécessaires à la détermination de la genèse de la silice martienne.

Comme dans toutes les recherches, les réponses aux questions scientifiques aboutissent à d'autres questions. L'intégration d'opales biogéniques dans l'analyse spectroscopique des silices pourrait apporter des indications pour discriminer la présence ancienne de vie sur Mars. De même, l'intégration des cherts, ce type de silice trouvée généralement dans des environnements très anciens, pourrait apporter une vision élargie de la signature spectrale. Sachant que ces silices conservent les fossiles et les propriétés chimiques de l'eau de formation, leurs présences sur Mars permettraient de déduire de nombreux paramètres environnementaux existant dans son passé aqueux.

De même, de nombreux gisements terrestres sont mal compris. Une étude géologique précise sur les différents gisements d'opale existant permettrait de contraindre au mieux les conditions précises de la formation de ces silices. En effet, il a été évoqué de nombreux gisements sont connus, et leur géologie contrainte, mais le processus de formation de l'opale reste parfois mal compris. De plus, les conditions spécifiques nécessaires à la formation des opales nobles (avec des jeux de couleur) dans la nature sont toujours inconnues, alors qu'il est possible d'en produire synthétiquement. Une meilleure compréhension des processus impliqués permettrait d'élaborer des guides de prospection plus précis. Il est également possible d'imaginer que ces processus aient pu avoir lieu sur Mars.

Dans les prochaines années, les futures missions martiennes, ou les analyses de Curiosity, pourraient apporter les données nécessaires pour déterminer les processus de formation de la silice martienne. En attendant, il est toujours possible d'imaginer qu'un jour, des bagues seront serties d'opale martienne.



# Bibliographie

- Abbate, E., Bruni, P., Ferretti, M.P., Delmer, C., Laurenzi, M.A., Hagos, M., Bedri, O., Rook, L., Sagri, M., et Libsekal, Y. (2014) "The East Africa Oligocene intertrappean beds: Regional distribution, depositional environments and Afro/Arabian mammal dispersals". *Journal of African Earth Sciences*, vol. **99**, p. 463-489, doi : 10.1016/j.jafrearsci.2013.11.001.
- Adamo, I., Ghisoli, C., et Caucia, F. (2010) "A contribution to the study of FTIR spectra of opals". *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, vol. **187**, n° **1**, p. 63-68, doi : 10.1127/0077-7757/2010/0161.
- Aguilar-Reyes, B. (2004) "Etude microstructurale des opales : applications à la déstabilisation par blanchissement". *Thèse de Doctorat*. Université de Nantes.
- Aines, R.D., et Rossman, G.R. (1984) "Water in minerals? A peak in the infrared". *Journal of Geophysical Research*, vol. **89**, n° **B6**, p. 4059-4071, doi : 10.1029/JB089iB06p04059.
- Aines, R.D., Kirby, S.H., et Rossman, G.R. (1984) "Hydrogen speciation in synthetic quartz". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. **11**, n° **5**, p. 204-212, doi : 10.1007/BF00308135.
- Alexandre, A., Meunier, J., Llorens, E., Hill, S., et Savin, S. (2004) "Methodological improvements for investigating silcrete formation: petrography, FT-IR and oxygen isotope ratio of silcrete quartz cement, Lake Eyre Basin (Australia)". *Chemical Geology*, vol. **211**, n° **3-4**, p. 261-274, doi : 10.1016/j.chemgeo.2004.06.024.
- Alexandre, A., Basile-Doelsch, I., Sonzogni, C., Sylvestre, F., Parron, C., Meunier, J.-D., et Colin, F. (2006) "Oxygen isotope analyses of fine silica grains using laser-extraction technique: Comparison with oxygen isotope data obtained from ion microprobe analyses and application to quartzite and silcrete cement investigation". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **70**, n° **11**, p. 2827-2835, doi : 10.1016/j.gca.2006.03.003.
- Alexandre, A., Crespin, J., Sylvestre, F., Sonzogni, C., et Hilbert, D.W. (2012) "The oxygen isotopic composition of phytolith assemblages from tropical rainforest soil tops (Queensland, Australia): validation of a new paleoenvironmental tool". *Climate of the Past*, vol. **8**, n° **1**, p. 307-324, doi : 10.5194/cp-8-307-2012.
- Allwood, A.C., Wade, L.A., et Hurowitz, J.A. (2015) "PIXL investigation on the Mars 2020 rover: spatially-resolved fine scale elemental chemistry and the challenging search for ancient biosignatures". *Astrobiology Science Conference 2015*, p. 7609, doi : 10.1017/S1473550410000273.
- Anderson, D.L. (1972) "Internal constitution of Mars". *Journal of Geophysical Research*, vol. **77**, n° **5**, p. 789-795, doi : 10.1029/JB077i005p00789.
- Anderson, D.L. (1983) "Chemical composition of the mantle". *Journal of Geophysical Research*, vol. **88**, n° **S01**, p. B41, doi : 10.1029/JB088iS01p00B41.
- Anderson, J.H., et Wickersheim, K.A. (1964) "Near infrared characterization of water and hydroxyl groups on silica surfaces". *Surface Science*, vol. **2**, p. 252-260, doi : 10.1016/0039-6028(64)90064-0.
- Arnórsson, S. (1985) "The use of mixing models and chemical geothermometers for estimating underground temperatures in geothermal systems". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. **23**, n° **3-4**, p. 299-335, doi : 10.1016/0377-0273(85)90039-3.
- Ayalew, D., et Yirgu, G. (2003) "Crustal contribution to the genesis of Ethiopian plateau rhyolitic ignimbrites: basalt and rhyolite geochemical provinciality". *Journal of the Geological Society*, vol. **160**, n° **1**, p. 47-56, doi : 10.1144/0016-764901-169.
- Ayalew, D., Barbey, P., Marty, B., Reisberg, L., Yirgu, G., et Pik, R. (2002) "Source, genesis, and timing of giant ignimbrite deposits associated with Ethiopian continental flood basalts".

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **66**, n° **8**, p. 1429-1448, doi : 10.1016/S0016-7037(01)00834-1.
- Ayalew, L., et Yamagishi, H. (2004) "Slope failures in the Blue Nile basin, as seen from landscape evolution perspective". *Geomorphology*, vol. **57**, n° **1-2**, p. 95-116, doi : 10.1016/S0169-555X(03)00085-0.
- Bach, W., Garrido, C.J., Paulick, H., Harvey, J., et Rosner, M. (2004) "Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15°N". *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. **5**, n° **9**, p. n/a-n/a, doi : 10.1029/2004GC000744.
- Baker, J., Snee, L., et Menzies, M. (1996) "A brief Oligocene period of flood volcanism in Yemen: implications for the duration and rate of continental flood volcanism at the Afro-Arabian triple junction". *Earth and Planetary Science Letters*, vol. **138**, n° **1-4**, p. 39-55, doi : 10.1016/0012-821X(95)00229-6.
- Ball, R.A. (1985) "Black Opal : A Brief Review". *The Australian Gemologist*, vol. **15**, n° **9**, p. 310-314.
- Ballhaus, C., Gee, C.T., Bockrath, C., Greef, K., Mansfeldt, T., et Rhede, D. (2012) "The silicification of trees in volcanic ash - An experimental study". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **84**, p. 62-74, doi : 10.1016/j.gca.2012.01.018.
- Bandfield, J.L. (2008) "High-silica deposits of an aqueous origin in western Hellas Basin, Mars". *Geophysical Research Letters*, vol. **35**, n° **12**, doi : 10.1029/2008GL033807.
- Bandfield, J.L., Amador, E.S., et Thomas, N.H. (2013) "Extensive hydrated silica materials in western Hellas Basin, Mars". *Icarus*, vol. **226**, n° **2**, p. 1489-1498, doi : 10.1016/j.icarus.2013.08.005.
- Banerjee, A., et Wenzel, T. (1999) "Black opal from Honduras". *European Journal of Mineralogy*, vol. **11**, n° **2**, p. 401-408, doi : 10.1127/ejm/11/2/0401.
- Barnes, J.D., Paulick, H., Sharp, Z.D., Bach, W., et Beaudoin, G. (2009) "Stable isotope ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{37}\text{Cl}$ ) evidence for multiple fluid histories in mid-Atlantic abyssal peridotites (ODP Leg 209)". *Lithos*, vol. **110**, n° **1-4**, p. 83-94, doi : 10.1016/j.lithos.2008.12.004.
- Bartoli, F., Bittencourt Rosa, D., Doirisse, M., Meyer, R., Philippy, R., et Samama, J.-C. (1990) "Role of aluminium in the structure of Brazilian opals". *European Journal of Mineralogy*, vol. **2**, n° **5**, p. 611-620, doi : 10.1127/ejm/2/5/0611.
- Bayliss, P., et Males, P.A. (1965) "The Mineralogical Similarity of Precious and Common Opal from Australia". *Mineralogical Magazine*, vol. **35**, n° **270**, p. 429-431, doi : 10.1180/minmag.1965.035.270.22.
- Beer, A. (1852) "Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten". *Annalen der Physik*, vol. **86**, n° **5**, p. 78 - 88, doi : 10.1002/andp.200410132/pdf.
- Behl, R.J. (2011) "Chert spheroids of the Monterey Formation, California (USA): early-diagenetic structures of bedded siliceous deposits". *Sedimentology*, vol. **58**, n° **2**, p. 325-351, doi : 10.1111/j.1365-3091.2010.01165.x.
- Bell, J.F., Squyres, S.W., Herkenhoff, K.E., Maki, J.N., Arneson, H.M., Brown, D., Collins, S.A., Dingizian, A., Elliot, S.T., Hagerott, E.C., et autres (2003) "Mars Exploration Rover Athena Panoramic Camera (Pancam) investigation". *Journal of Geophysical Research*, vol. **108**, n° **E12**, p. 8063, doi : 10.1029/2003JE002070.
- Benesi, H.A., et Jones, A.C. (1959) "An Infrared Study of the Water-Silica Gel System". *The Journal of Physical Chemistry*, vol. **63**, n° **2**, p. 179-182, doi : 10.1021/j150572a012.
- Bibring, J.-P., Soufflot, A., Berthé, M., Langevin, Y., Drossart, P., Bouyé, M., Combes, M., et P. Puget, A. Semery, G. Bellucci, V. Formisano, V. Moroz, V.K. (2004) "OMEGA : Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, la Glace et l'Activité". In A. Wilson et A. Chicarro, éd., *Mars Express : The Scientific Payload* p. 37 - 49. Noordwijk, Pays-Bas.
- Bishop, J.L., et Dummel, A. (1996) "The influence of fine-grained hematite powder on the spectral



- properties of Mars soil analogs ; Vis-NIR bi-directional reflectance spectroscopy of mixtures". In *Lunar and Planetary Science Conference XXVII* p. 119-120.
- Bishop, J.L., et Pieters, C.M. (1995) "Low-temperature and low atmospheric pressure infrared reflectance spectroscopy of Mars soil analog materials". *Journal of Geophysical Research*, vol. **100**, n° **E3**, p. 5369, doi : 10.1029/94JE03331.
- Bishop, J.L., Parente, M., Weitz, C.M., Noe Dobrea, E.Z., Roach, L.H., Murchie, S.L., McGuire, P.C., McKeown, N.K., Rossi, C.M., Brown, A.J., et autres (2009) "Mineralogy of Juventae Chasma: Sulfates in the light-toned mounds, mafic minerals in the bedrock, and hydrated silica and hydroxylated ferric sulfate on the plateau". *Journal of Geophysical Research*, vol. **114**, n° **11**, p. E00D09, doi : 10.1029/2009JE003352.
- Bittencourt-Rosa, D. (1988) "Les gisements d'opale nobles de la région de Pedro II, dans l'état de Piauí (région nord-est du Brésil)". *Thèse de Doctorat*. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Blake, D., Vaniman, D., Anderson, R., Bish, D., Chipera, S., Chemtob, S., Crisp, J., DesMarais, D., Downs, R., Farmer, J., et autres (2009) "The CheMin mineralogical instrument on the Mars Science Laboratory mission". In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts Vol. 40*, p. 1484.
- Blake, D., Vaniman, D., Achilles, C., Anderson, R., Bish, D., Bristow, T., Chen, C., Chipera, S., Crisp, J., Des Marais, D., et autres (2012) "Characterization and Calibration of the CheMin Mineralogical Instrument on Mars Science Laboratory". *Space Science Reviews*, vol. **170**, n° **1-4**, p. 341-399, doi : 10.1007/s11214-012-9905-1.
- Boboň, M., Christy, A.A., Kluvanec, D., et Illášová, L. (2011) "State of water molecules and silanol groups in opal minerals: a near infrared spectroscopic study of opals from Slovakia". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. **38**, n° **10**, p. 809-818, doi : 10.1007/s00269-011-0453-0.
- Botz, R., et Bohrmann, G. (1991) "Low-temperature opal-CT precipitation in Antarctic deep-sea sediments: evidence from oxygen isotopes". *Earth and Planetary Science Letters*, vol. **107**, n° **3-4**, p. 612-617, doi : 10.1016/0012-821X(91)90105-Q.
- Bouguer, P. (1729) "Essai d'Optique sur la Gradation de la Lumière, 197 p.". (C. Jombert, éd.). Paris.
- Bramlette, M.N. (1946) "The Monterey formation of California and the origin of its siliceous rocks, - éd., 80 p.". *Professional Paper* Vol. 212.
- Brewer, R., et Sleeman, J.R. (1970) "Some trends in pedology". *Earth-Science Reviews*, vol. **6**, n° **5**, p. 297-335, doi : 10.1016/0012-8252(70)90096-6.
- Brillouin, L. (1922) "Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène". *Annales de Physiques*, vol. **9**, n° **17**, p. 88 -122.
- Brown, G., et Callaway, P. (1989) "Black-Dyed Synthetic Opal". *The Australian Gemologist*, vol. **17**, n° **1**, p. 24-26.
- Brown, L.D., Ray, A.S., et Thomas, P.S. (2003) "<sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR study of amorphous and paracrystalline opals from Australia". *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. **332**, n° **1-3**, p. 242-248, doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.027.
- Bryan, S. E., Constantine, a. . E., Stephens, C. J., Ewart, A., Schön, R. W., et Parianos, J. (1997) "Early Cretaceous volcano-sedimentary successions along the eastern Australian continental margin: Implications for the break-up of eastern Gondwana". *Earth and Planetary Science Letters*, vol. **153**, n° **1-2**, p. 85-102, doi : 10.1016/S0012-821X(97)00124-6.
- Buerger, M.J., et Shoemaker, G.L. (1972) "Thermal Effect in Opal Below Room Temperature". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. **69**, n° **11**, p. 3225-3227, doi : 10.1073/pnas.69.11.3225.
- Burneau, A., et Carteret, C. (2000) "Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica". *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. **2**, n° **14**, p. 3217-3226, doi : 10.1039/b002863k.

- Cabannes, M.J. (1928) "Un nouveau phénomène d'optique : les battements qui se produisent lorsque des molécules anisotropes en rotation et vibration diffusent de la lumière visible ou ultraviolette". *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA*, vol. **186**, p. 1201.
- Cady, S.L., Wenk, H.-R., Sintubin, M., Cady, L., Wenk, R., et Sintubin, M. (1998) "Microfibrous quartz varieties: characterization by quantitative X-ray texture analysis and transmission electron microscopy". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. **130**, n° **3-4**, p. 320-335, doi : 10.1007/s004100050368.
- Campbell, J.L., Gellert, R., Lee, M., Mallett, C.L., Maxwell, J. a., et O'Meara, J.M. (2008) "Quantitative in situ determination of hydration of bright high-sulfate Martian soils". *Journal of Geophysical Research*, vol. **113**, n° **E6**, p. E06S11, doi : 10.1029/2007JE002959.
- Campbell, K. a., Guido, D.M., Gautret, P., Foucher, F., Ramboz, C., et Westall, F. (2015) "Geyserite in hot-spring siliceous sinter: Window on Earth's hottest terrestrial (paleo)environment and its extreme life". *Earth-Science Reviews*, vol. **148**, p. 44-64, doi : 10.1016/j.earscirev.2015.05.009.
- Carter, J., Poulet, F., Bibring, J.-P.P., Mangold, N., et Murchie, S. (2013) "Hydrous minerals on Mars as seen by the CRISM and OMEGA imaging spectrometers: Updated global view". *Journal of Geophysical Research: Planets*, vol. **118**, n° **4**, p. 831-858, doi : 10.1029/2012JE004145.
- Cassedanne, J.-P. (1968) "L'opale du Brésil". *Bulletin de l'A.F.G.*, vol. **16**, p. 12-14.
- Cassedanne, J.-P., et Cassedanne, J.O. (1975) "L'opale verte de la Fazenda Brejinho (Brésil)". *Bulletin de l'A.F.G.*, vol. **45**, p. 6 - 7.
- Caucia, F., Marinoni, L., Bordoni, V., Ghisoli, C., et Adamo, I. (2012) "Physical and chemical properties of some italian opals". *Periodico di mineralogia*, vol. **81**, n° **1**, p. 93-106, doi : 10.2451/2012PM0006.
- Caucia, F., Marinoni, L., Leone, A., et Adamo, I. (2013) "Investigation on the gemological, physical and compositional properties of some opals from Slovakia (« Hungarian » opals )". *Periodico di Mineralogia*, vol. **82**, n° **2**, p. 251-261, doi : 10.2451/2013PM0015.
- Cerling, T.E., Brown, F.H., et Bowman, J.R. (1985) "Low-temperature alteration of volcanic glass: Hydration, Na, K, 18O and Ar mobility". *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, vol. **52**, n° **3-4**, p. 281-293, doi : 10.1016/0168-9622(85)90040-5.
- Channing, A., et Butler, I.B. (2007) "Cryogenic opal-A deposition from Yellowstone hot springs". *Earth and Planetary Science Letters*, vol. **257**, n° **1-2**, p. 121-131, doi : 10.1016/j.epsl.2007.02.026.
- Channing, A., et Edwards, D. (2013) "Wetland megabias: ecological and ecophysiological filtering dominates the fossil record of hot spring floras". (P. Orr, éd.) *Palaeontology*, vol. **56**, n° **3**, p. 523-556, doi : 10.1111/pala.12043.
- Chapligin, B., Meyer, H., Friedrichsen, H., Marent, A., Sohns, E., et Hubberten, H.-W. (2010) "A high-performance, safer and semi-automated approach for the  $\delta^{18}\text{O}$  analysis of diatom silica and new methods for removing exchangeable oxygen". *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. **24**, n° **17**, p. 2655-2664, doi : 10.1002/rcm.4689.
- Chazot, G., et Bertrand, H. (1993) "Mantle sources and magma-continental crust interactions during early Red Sea-Gulf of Aden rifting in southern Yemen: Elemental and Sr, Nd, Pb isotope evidence". *Journal of Geophysical Research*, vol. **98**, n° **B2**, p. 1819, doi : 10.1029/92JB02314.
- Chipera, S.J., et Apps, J. a. (2001) "Geochemical Stability of Natural Zeolites". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. **45**, n° **1**, p. 117-161, doi : 10.2138/rmg.2001.45.3.
- Christensen, P.R. (2003) "Miniature Thermal Emission Spectrometer for the Mars Exploration Rovers". *Journal of Geophysical Research*, vol. **108**, n° **E12**, p. 8064, doi : 10.1029/2003JE002117.
- Christensen, P.R., Anderson, D.L., Chase, S.C., Clark, R.N., Kieffer, H.H., Malin, M.C., Pearl, J.C., Carpenter, J., Bandiera, N., Brown, F.G., et autres (1992) "Thermal emission spectrometer

- experiment: Mars Observer mission". *Journal of Geophysical Research*, vol. **97**, n° **E5**, p. 7719, doi : 10.1029/92JE00453.
- Christensen, P.R., Jakosky, B.M., Kieffer, H.H., Malin, M.C., McSween, Jr., H.Y., Neelson, K., Mehall, G.L., Silverman, S.H., Ferry, S., Caplinger, M., et autres (2004) "The Thermal Emission Imaging System (THEMIS) for the Mars 2001 Odyssey Mission". *Space Science Reviews*, vol. **110**, n° **1/2**, p. 85-130, doi : 10.1023/B:SPAC.0000021008.16305.94.
- Christiansen, R.L., et Lipman, P.W. (1966) "Emplacement and Thermal History of a Rhyolite Lava Flow near Fortymile Canyon, Southern Nevada". *Geological Society of America Bulletin*, vol. **77**, n° **7**, p. 671, doi : 10.1130/0016-7606(1966)77[671:EATHOA]2.0.CO;2.
- Christy, A.A. (2010) "New insights into the surface functionalities and adsorption evolution of water molecules on silica gel surface: A study by second derivative near infrared spectroscopy". *Vibrational Spectroscopy*, vol. **54**, n° **1**, p. 42-49, doi : 10.1016/j.vibspec.2010.06.003.
- Christy, A.A. (2011) "Near infrared spectroscopic characterisation of surface hydroxyl groups on hydrothermally treated silica gel". *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, vol. **2**, n° **1**, p. 27 - 32.
- Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R., Livo, E., Hoefen, T., Kokaly, R., et Sutley, S.J. (2007) "USGS digital spectral library splib06a : U.S. Geological Survey, Digital Data Series 231".
- Clayton, N. (1969) "The first discovery of Australian opal". *The Australian Gemologist*, vol. **10**, n° **6**, p. 13 - 14.
- Coenraads, R.R., et Zenil, A.R. (2006) "Leopard Opal: Play-of-Color Opal in Vesicular Basalt from Zimapán, Hidalgo State, Mexico". *Gems & Gemology*, vol. **42**, n° **4**, p. 236-246, doi : 10.5741/GEMS.42.4.236.
- Cole, S.H.S.S.H., et Monroe, E.A.E. (1967) "Electron Microscope Studies of the Structure of Opal". *Journal of Applied Physics*, vol. **38**, n° **4**, p. 1872, doi : 10.1063/1.1709775.
- Collyer, T.A., et Kotschoubey, B. (2000) "The Sao Geraldo do Araguaia opal deposit, Para, Brazil". *Revista brasileira de geociencias*, vol. **30**, n° **2**, p. 251-255.
- Compton, J.S. (1991) "Porosity reduction and burial history of siliceous rocks from the Monterey and Sisquoc Formations, Point Pedernales area, California". *Geological Society of America Bulletin*, vol. **103**, n° **5**, p. 625-636, doi : 10.1130/0016-7606(1991)103<0625:PRABHO>2.3.CO;2.
- Costa, T.M.H., Gallas, M.R., Benvenuti, E.V., et da Jornada, J. a. H. (1997) "Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders". *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. **220**, n° **2-3**, p. 195-201, doi : 10.1016/S0022-3093(97)00236-6.
- Courtillot, V., Armijo, R., et Tapponnier, P. (1987) "The Sinai triple junction revisited". *Tectonophysics*, vol. **141**, n° **1-3**, p. 181-190, doi : 10.1016/0040-1951(87)90184-3.
- Courtillot, V., Hofmann, C., Féraud, G., Rochette, P., Yirgu, G., Ketefo, E., et Pik, R. (1997) "Timing of the Ethiopian flood basalt and implications for plume birth and global change". *Nature*, vol. **389**, n° **6653**, p. 838-841, doi : 10.1038/39853.
- Crespin, J. (2008) "Analyse de la composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) des phytolithes de bois et des diatomées lacustres pour la mise au point de nouveaux traceurs paléoclimatiques continentaux".
- Crespin, J., Alexandre, A., Sylvestre, F., Sonzogni, C., Paillès, C., et Garreta, V. (2008) "IR Laser Extraction Technique Applied to Oxygen Isotope Analysis of Small Biogenic Silica Samples". *Analytical Chemistry*, vol. **80**, n° **7**, p. 2372-2378, doi : 10.1021/ac071475c.
- Cuadros, J., Caballero, E., Huertas, E.J., Jimenez de Cisneros, C., Huertas, F., et Linares, J. (1999) "Experimental alteration of volcanic tuff: smectite formation and effect on  $^{18}\text{O}$  isotope composition". *Clays and Clay Minerals*, vol. **47**, n° **6**, p. 769-776, doi : 0009-8604.
- Currano, E.D., Jacobs, B.F., Pan, A.D., et Tabor, N.J. (2011) "Inferring ecological disturbance in the

- fossil record: A case study from the late Oligocene of Ethiopia". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. **309**, n° **3-4**, p. 242-252, doi : 10.1016/j.palaeo.2011.06.007.
- Dansgaard, W. (1964) "Stable isotopes in precipitation". *Tellus*, vol. **16**, n° **436 - 468**.
- Darragh, B.P.J., et Gaskin, A.J. (1966) "The nature and origin of opal". *The Australian Gemologist*, vol. **8**, n° **66**, p. 5-9.
- Darragh, P.J., et Sanders, J. V (1965) "The origin of colour in opal". *The Australian Gemologist*, vol. **7**, n° **46**, p. 9-12.
- (1969) "Volcanic Gem opals : The Results of an Examination by Electron Microscopy". *The Australian Gemologist*, vol. **10**, n° **8**, p. 5-6.
- Darragh, P.J., Gaskin, a. J., Terrell, B.C., et Sanders, J. V. (1966) "Origin of Precious Opal". *Nature*, vol. **209**, n° **5018**, p. 13-16, doi : 10.1038/209013a0.
- Darragh, P.J., Gaskin, A.J., et Sanders, J. V. (1976) "Opals". *Scientific American*, vol. **234**, n° **4**, p. 84 - 95, doi : 10.1038/scientificamerican0476-84.
- Davy, H. (1808) "Electro chemical researches, on the decomposition of the earths; with observations on the metals obtained from the alkaline earths, and on the amalgam procured from ammonia". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. **98**, p. 333 - 370.
- de Pablo-Galán, L., Chávez-Garcia, M.L., et Dimas, G. (1994) "Diagenesis of Miocene Vitric Tuffs to Zeolites, Mexican Highlands, Mexico". *Mineralogical Magazine*, vol. **58A**, n° **2**, p. 682-683, doi : 10.1180/minmag.1994.58A.2.93.
- De' Gennaro, M., Incoronato, A., Mastrolorenzo, G., Adabbo, M., et Spina, G. (1999) "Depositional mechanisms and alteration processes in different types of pyroclastic deposits from Campi Flegrei volcanic field (Southern Italy)". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. **91**, n° **2-4**, p. 303-320, doi : 10.1016/S0377-0273(99)00040-2.
- De' Gennaro, M., Cappelletti, P., Langella, A., Perrotta, A., et Scarpati, C. (2000) "Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. **139**, n° **1**, p. 17-35, doi : 10.1007/s004100050571.
- Dehouck, E. (2012) "Caractérisation des processus d'altération à la surface de Mars primitive par approche expérimentale et télédétection".
- Dehouck, E., Gaudin, A., Mangold, N., Lajaunie, L., Dauzères, A., Grauby, O., et Le Menn, E. (2014) "Weathering of olivine under CO<sub>2</sub> atmosphere: A martian perspective". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **135**, p. 170-189, doi : 10.1016/j.gca.2014.03.032.
- DeMaster, D.J.J. (2014) "The Diagenesis of Biogenic Silica: Chemical Transformations Occurring in the Water Column, Seabed, and Crust". In *Treatise on Geochemistry* Vol. 9, p. 103-111. Elsevier.
- Des Cloizeaux, A. (1862) "Manuel de Minéralogie, 572 p.". (Dunod, éd.). Paris.
- Dollase, W.A. (1965) "Reinvestigation of the structure of low cristobalite". *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. **121**, n° **5**, p. 369-377, doi : 10.1524/zkri.1965.121.5.369.
- Dollase, W.A.A., et Baur, W.H.H. (1976) "The superstructure of meteoritic low tridymite solved by computer simulation". *American journal of science*, vol. **61**, p. 971-978.
- Dorn, R.I. (1990) "Quaternary alkalinity fluctuations recorded in rock varnish microlaminations on western U.S.A. volcanics". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. **76**, n° **3-4**, p. 291-310, doi : 10.1016/0031-0182(90)90117-P.
- Dorn, R.I. (2012) "Formation of Silica Glaze Rock Coatings through Water Vapor Interactions". *Physical Geography*, vol. **33**, n° **1**, p. 21-31, doi : 10.2747/0272-3646.33.1.21.
- Dorn, R.I., et Dragovich, D. (1990) "Interpretation of Rock Varnish in Australia: case studies from the

- arid zone". *Australian Geographer*, vol. **21**, n° **1**, p. 18-32, doi : 10.1080/00049189008702997.
- Dove (1995) "Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments". In A.F. White et S.L. Brantley, éd., *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals* Vol. 31, p. 235 - 287. Mineralogical Society of America, Washington.
- Downing, P.B. (1993) "Okanagan opal". *Lapidary Journal*, vol. **46**, n° **11**, p. 63 - 66.
- Dunlop, J. a, Anderson, L.I., Kerp, H., et Hass, H. (2003) "Palaeontology: preserved organs of Devonian harvestmen.". *Nature*, vol. **425**, n° **6961**, p. 916, doi : 10.1038/425916a.
- Dutkiewicz, A., Landgrebe, T.C.W., et Rey, P.F. (2015) "Origin of silica and fingerprinting of Australian sedimentary opals". *Gondwana Research*, vol. **27**, n° **2**, p. 786-795, doi : 10.1016/j.gr.2013.10.013.
- Eckert, J., Gourdon, O.L., Jacob, D.O.E., Meral, C.A., Monteiro, P.J.M.A.J.M., Vogel, S.C., Wirth, R., Wenk, H.-R., Eckert, R., Gourdon, O.L., et autres (2014) "Ordering of water in opals with different microstructures". *European Journal of Mineralogy*, vol. **27**, n° **December 2014**, p. 203-213, doi : 10.1127/ejm/2015/0027-2428.
- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Swayze, G. a, Clark, R.N., Bishop, J.L., Poulet, F., Des Marais, D.J., Roach, L.H., Milliken, R.E., Wray, J.J., et autres (2009) "Identification of hydrated silicate minerals on Mars using MRO-CRISM: Geologic context near Nili Fossae and implications for aqueous alteration". *Journal of Geophysical Research*, vol. **114**, n° **10**, p. E00D08, doi : 10.1029/2009JE003339.
- Elzea, J.M., et Rice, S.B. (1996) "TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal". *Clays and Clay Minerals*, vol. **44**, n° **4**, p. 492-500.
- Engel, C.G., et Sharp, R.P. (1958) "Chemical data on desert varnish". *Bulletin of the Geological Society of America*, vol. **69**, n° **5**, p. 487-518, doi : 10.1130/0016-7606(1958)69[487:CDODV]2.0.CO;2.
- Etchepare, J., Merian, M., et Kaplan, P. (1978) "Vibrational normal modes of SiO<sub>2</sub>. II. Cristobalite and tridymite". *The Journal of Chemical Physics*, vol. **68**, n° **4**, p. 1531, doi : 10.1063/1.435922.
- Farmer, J.D.J.D. (1996) "Hydrothermal systems on Mars : an assessment of present evidence". In G. Bock et J. Goode, éd., *Evolution on hydrothermal ecosystems on Earth (and Mars?)*. p. 273-299.
- Farr, T.G., et Adams, J.B. (1984) "Rock coatings in Hawaii". *Geological Society of America Bulletin*, vol. **95**, n° **9**, p. 1077, doi : 10.1130/0016-7606(1984)95<1077:RCIH>2.0.CO;2.
- Farrell, E.F., et Newnham, R.E. (1967) "Electronic and vibrational absorption spectra in cordierite". *American Mineralogist*, vol. **52**, n° **1957**, p. 380.
- Fedoroff, N., Courty, M.-A., et Guo, Z. (2010) "Palaeosoils and Relict Soils". In *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths* p. 623-662. Elsevier.
- Fischer, E.M., et Pieters, C.M.C.M. (1993) "The continuum slope of Mars - Bidirectional reflectance investigations and applications to Olympus Mons". *Icarus*, vol. **102**, n° **2**, p. 185-202, doi : 10.1006/icar.1993.1043.
- Fisher, R. V. (1961) "Proposed classification of volcanoclastic sediments and rocks". *Geological Society of America Bulletin*, vol. **72**, n° **9**, p. 1409, doi : 10.1130/0016-7606(1961)72[1409:PCOVSA]2.0.CO;2.
- Fisher, R. V., et Schminke, H.-U. (1984) "Pyroclastic Rocks, 472 p."
- Flörke, O.W., Jones, J.B., et Segnit, E.R. (1973) "The genesis of hyalite". *Neues Jahrbuch der Mineralogie - Monatshefte*, vol. **H2**, p. 82 - 89.
- (1975) "Opal-CT crystals". *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte*, p. 369 - 377.
- Flörke, O.W., Hollmann, R., von Rad, U., et Rösch, H. (1976) "Intergrowth and twinning in opal-CT lepispheres". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. **58**, n° **3**, p. 235-242, doi : 10.1007/BF00402354.

- Flörke, O.W., Köhler-Herbertz, B., Langer, K., et Tönges, I. (1982) "Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. **80**, n° **4**, p. 324-333, doi : 10.1007/BF00378005.
- Flörke, O.W., Graetsch, H., Martin, B., Riiller, K., Bochum, et Wirth, R. (1991) "Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure". *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, vol. **163**, n° **1**, p. 19 - 42.
- Folk, R.L. (1980) "Petrology of Sedimentary Rocks, 190 p.". Hemphill Publishing Company, Austin, Texas.
- Friedman, I., et Long, W. (1984) "Volcanic glasses, their origins and alteration processes". *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. **67**, n° **1-3**, p. 127-133, doi : 10.1016/0022-3093(84)90144-3.
- Fritsch, E., Rondeau, B., Ostroumov, M., Lasnier, B., Marie, A.-M., Barrault, A., Wery, J., Connoué, J., et Lefrant, S. (1999) "Découvertes récentes sur l'opale". *Revue de Gemologie A.F.G.*, vol. **138/139**, p. 34-40.
- Fritsch, E., Ostroumov, M., Rondeau, B., Barreau, A., Albertini, D., Marie, A.-M., Lasnier, B., et Wery, J. (2002) "Mexican Gem Opals : nano- and micro-structure, origin of colour, comparison with other common opals of gemological significance". *The Australian Gemologist*, vol. **21**, n° **6**, p. 230-233.
- Fritsch, E., Gaillou, E., Ostroumov, M., Rondeau, B., Devouard, B., et Barreau, A. (2004) "Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru". *European Journal of Mineralogy*, vol. **16**, n° **5**, p. 743-751, doi : 10.1127/0935-1221/2004/0016-0743.
- Fritsch, E., Gaillou, E., Rondeau, B., Barreau, A., Albertini, D., et Ostroumov, M. (2006) "The nanostructure of fire opal". *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. **352**, n° **38-39**, p. 3957-3960, doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2006.08.005.
- Fritsch, E., Megaw, P.K.M., Spano, T.L., Chauviré, B., Rondeau, B., Gray, M., Hainschwang, T., et Renfro, N. (2015) "Green-Luminescing Hyalite Opal from Zacatecas, Mexico". *The Journal of Gemology*, vol. **34**, n° **6**, p. 490-508.
- Fröhlich, F., Mari, G., et Mari, D. (1998) "Les silicifications hydrothermales à opale de Biot (Alpes-Maritimes)". *Rivière Scientifique*, vol. **1998**, n° **1**, p. 15-28.
- Frondel, C. (1982) "Structural hydroxyl in chalcedony (Type B quartz)". *American Mineralogist*, vol. **67**, p. 1248-1257.
- Frost, B.R., et Beard, J.S. (2007) "On Silica Activity and Serpentinization". *Journal of Petrology*, vol. **48**, n° **7**, p. 1351-1368, doi : 10.1093/petrology/egm021.
- Fukuda, J., et Nakashima, S. (2008) "Water at high temperatures in a microcrystalline silica (chalcedony) by in-situ infrared spectroscopy: physicochemical states and dehydration behavior". *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, vol. **103**, n° **2**, p. 112-115, doi : 10.2465/jmps.071022a.
- Furbish, W.J., et Shrader, E.I. (1979) "Structure of hyalite from the Spruce pine Pegmatite district, North Carolina". *Canadian Mineralogist*, vol. **17**, p. 541-547.
- Gaillou, E. (2006) "Relations entre nanostructure, propriétés physiques et mode de formation des opales A et CT". *Thèse de Doctorat*. Université de Nantes.
- Gaillou, E., Fritsch, E., Aguilar-Reyes, B., Rondeau, B., Post, J., Barreau, A., et Ostroumov, M. (2008a) "Common gem opal: An investigation of micro- to nano-structure". *American Mineralogist*, vol. **93**, n° **11-12**, p. 1865-1873, doi : 10.2138/am.2008.2518.
- Gaillou, E., Delaunay, A., Rondeau, B., Bouhnik-le-Coz, M., Fritsch, E., Cornen, G., et Monnier, C. (2008b) "The geochemistry of gem opals as evidence of their origin". *Ore Geology Reviews*, vol. **34**, n° **1-2**, p. 113-126, doi : 10.1016/j.oregeorev.2007.07.004.



- Gallacher, A.D. (2001) "Geochemistry of sedimentary opal, Hebel, Southern Queensland". University of Melbourne.
- Gardner, L.R. (1983) "Mechanics and kinetics of incongruent feldspar dissolution". *Geology*, vol. **11**, p. 418-421.
- Gat, J.R. (1996) "Oxygen and Hydrogen isotopes in the hydrologic cycle". *Annual Review Earth and Planetary Sciences*, vol. **24**, p. 225-262.
- Gauthier, J., Caseiro, J., Rantsordas, S., et Deocleciano Bittencourt, R. (1995) "Nouvelle structure d'empilement compact dans de l'opale noble du Brésil". *Compte rendu de l'académie des sciences*, vol. **320**, p. 373-379.
- Gauthier, J.-P., Bittencourt-Rosa, D., Rantsordas, S., et Samama, J. (2004) "Le contexte minéralogique des gisements d'opale de la région de Sao Geraldo do Araguaia, Etat de Para (Brésil)". *Revue de Gemologie A.F.G.*, vol. **149**, p. 11 - 14.
- Geilert, S., Vroon, P.Z., Keller, N.S., Gudbrandsson, S., Stefánsson, A., et van Bergen, M.J. (2015) "Silicon isotope fractionation during silica precipitation from hot-spring waters: Evidence from the Geysir geothermal field, Iceland". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **164**, p. 403-427, doi : 10.1016/j.gca.2015.05.043.
- Gellert, R., Campbell, J.L., King, P.L., Leshin, L.A., Lugmair, G.W., Spray, J.G., Squyres, S.W., et Yen, A.S. (2009) "The Alpha-Particle-X-ray-Spectrometer (APXS) for the Mars Science Laboratory (MSL) Rover Mission". In *40th Lunar and Planetary Sciences Conference* p. 2364.
- Gislason, S.R., et Eugster, H.P. (1987) "Meteoric water-basalt interactions. II: A field study in N.E. Iceland". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **51**, n° **10**, p. 2841-2855, doi : 10.1016/0016-7037(87)90162-1.
- Gislason, S.R., Heaney, P.J., Oelkers, E.H., et Schott, J. (1997) "Kinetic and thermodynamic properties of moganite, a novel silica polymorph". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **61**, n° **6**, p. 1193 - 1204, doi : 10.1016/S0016-7037(96)00409-7.
- Goettel, K.A. (1988) "Present Bounds on the Bulk Composition of Mercury: Implications for Planetary Formation Processes". In F. Vilas, C.R. Chapman, et M.S. Matthews, éd., *Mercury* p. 613-621. University of Arizona Press, Tucson.
- Goldich, S.S. (1938) "A Study in Rock-Weathering". *The Journal of Geology*, vol. **46**, n° **1**, p. 17-58, doi : 10.2307/30079586.
- Goryniuk, M.C., Rivard, B.A., et Jones, B. (2004) "The reflectance spectra of opal-A (0.5–25 µm) from the Taupo Volcanic Zone: Spectra that may identify hydrothermal systems on planetary surfaces". *Geophysical Research Letters*, vol. **31**, n° **24**, p. L24701, doi : 10.1029/2004GL021481.
- Göttlicher, J., Pentinghaus, H.J.J., Himmel, B., Ottlicher, J.G., Pentinghaus, H.J.J., GmbH, F.K., et Himmel, B. (1998) "On the Microstructure of Geyserites and Hyalites, Natural Hydrous Forms of Silica". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. **13**, n° **1/3**, p. 85-88, doi : 10.1023/A:1008655422601.
- Götze, J., Möckel, R., Langhof, N., Hengst, M., et Klinger, M. (2008) "Silicification of wood in the laboratory". *Ceramics - Silikaty*, vol. **52**, n° **4**, p. 268-277.
- Graetsch, H. (1994) "Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica materials". In P.J. Heaney, C.T. Prewitt, et G. V. Gibbs, éd., *Silica : physical behavior, geochemistry and materials applications*.
- Graetsch, H., Flörke, O.W., et Miehe, G. (1985) "The nature of water in chalcedony and opal-C from brazilian agate geodes". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. **12**, n° **5**, p. 300-306, doi : 10.1007/BF00310343.
- Graetsch, H., Gies, H., et Topalović, I. (1994) "NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. **21**, n° **3**, p. 166-175, doi : 10.1007/BF00203147.

- Grunder, A.L., Laporte, D., et Druitt, T.H. (2005) "Experimental and textural investigation of welding: effects of compaction, sintering, and vapor-phase crystallization in the rhyolitic Rattlesnake Tuff". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. **142**, n° **1-2**, p. 89-104, doi : 10.1016/j.jvolgeores.2004.10.018.
- Gübelin, E. (1986a) "Les opales mexicaines". *Revue de Gemologie A.F.G.*, vol. **88**, p. 3 - 6.
- (1986b) "Opal from Mexico". *The Australian Gemologist*, vol. **16**, n° **2**, p. 45-51.
- Guidry, S. a., et Chafetz, H.S. (2003) "Anatomy of siliceous hot springs: examples from Yellowstone National Park, Wyoming, USA". *Sedimentary Geology*, vol. **157**, n° **1-2**, p. 71-106, doi : 10.1016/S0037-0738(02)00195-1.
- Hannington, M.D., et Scott, S.D. (1988) "Mineralogy and geochemistry of a hydrothermal silica-sulfide-sulfate spire in the caldera of axial seamount, Juan de Fuca ridge". *Canadian Mineralogist*, vol. **26**, p. 603-625.
- Hantsch, U., Winkler, B., Pickard, C.J., Gale, J.D., Warren, M.C., Milman, V., et Mauri, F. (2005) "Theoretical investigation of moganite". *European Journal of Mineralogy*, vol. **17**, n° **1**, p. 21-30, doi : 10.1127/0935-1221/2005/0017-0021.
- Hapke, B. (1981) "Bidirectional reflectance spectroscopy: 1. Theory". *Journal of Geophysical Research*, vol. **86**, n° **B4**, p. 3039, doi : 10.1029/JB086iB04p03039.
- Hardgrove, C., et Rogers, A.D. (2013) "Thermal infrared and Raman microspectroscopy of moganite-bearing rocks". *American Mineralogist*, vol. **98**, n° **1**, p. 78-84, doi : 10.2138/am.2013.4152.
- Harman, M. V., et Chovanec, V. (1981) "Microstructures of opal from Dubnik locality , Eastern Slovakia and their relation to opalization". *Mineralia Slovaca*, vol. **13**, p. 209 - 220.
- Hart, S.R., et Zindler, A. (1986) "In search of a bulk-Earth composition". *Chemical Geology*, vol. **57**, n° **3-4**, p. 247-267, doi : 10.1016/0009-2541(86)90053-7.
- Hatipoğlu, M., Kibici, Y.Y., Yanık, G., Hatipoğlu, M., Kibici, Y.Y., Yanık, G., Özkul, C., et Yardımcı, Y. (2015) "Nano-structure of the cristobalite and tridymite stacking sequences in the common purple opal from the Gevrekseydi deposit, Seyitömer-Kütahya, Turkey". *Oriental Journal of Chemistry*, vol. **31**, n° **1**, p. 35-49, doi : 10.13005/ojc/310104.
- Hatipoğlu, M., et Yardımcı, Y. (2014) "Optical and Cathodoluminescence Investigations of the Green Microcrystalline (Chrysoprase) Quartz". *Journal of Luminescence and Applications*, vol. **1**, n° **2**, p. 87- 104, doi : 10.7726/jla.2014.1008.
- Hatipoğlu, M., Ören, U., et Kibici, Y. (2011) "Micro-Raman spectroscopy of gem-quality chrysoprase from the Biga-Çanakkale region of Turkey". *Journal of African Earth Sciences*, vol. **61**, n° **4**, p. 273-285, doi : 10.1016/j.jafrearsci.2011.08.002.
- Hay, L., et Hay, R.L. (1986) "Geologic Occurrence of Zeolites and Some Associated Minerals". In *Pure and Applied Chemistry* Vol. 10, p. 35-40.
- Hay, R.L. (1966) "Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks" p. 1-122.
- Hay, R.L., et Sheppard, R.A. (2001) "Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. **45**, n° **1**, p. 217-234, doi : 10.2138/rmg.2001.45.6.
- Heaney, P.J. (1993) "A proposed mechanism for the growth of chalcedony". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. **115**, n° **1**, p. 66-74, doi : 10.1007/BF00712979.
- Heaney, P.J., McKeown, D. a., et Post, J.E. (2007) "Anomalous behavior at the I2/a to Imab phase transition in SiO<sub>2</sub>-moganite: An analysis using hard-mode Raman spectroscopy". *American Mineralogist*, vol. **92**, n° **4**, p. 631-639, doi : 10.2138/am.2007.2184.
- Hein, J.R., Scholl, D.W., Barron, J.A., Jones, M.G., et Miller, J. (1978) "Diagenesis of late Cenozoic diatomaceous deposits and formation of the bottom simulating reflector in the southern Bering Sea". *Sedimentology*, vol. **25**, n° **2**, p. 155-181, doi : 10.1111/j.1365-3091.1978.tb00307.x.

- Hempton, M.R. (1987) "Constraints on Arabian Plate motion and extensional history of the Red Sea". *Tectonics*, vol. **6**, n° **6**, p. 687-705, doi : 10.1029/TC006i006p00687.
- Henderson, J.H., Jackson, M.L., Syers, J.K., et Rex, R.W. (1971) "Cristobalite authigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites". *Clays and Clay Minerals*, vol. **19**, p. 229-238.
- Henmi, T., et Wada, K. (1976) "Morphology and composition of allophane". *American Mineralogist*, vol. **61**, p. 379-390.
- Herschel, W. (1800) "Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun. By William Herschel, LL. D. F. R. S.". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. **90**, p. 284-292, doi : 10.1098/rstl.1800.0015.
- Herzig, P.M., Becker, K.P., Stoffers, P., Bäcker, H., et Blum, N. (1988) "Hydrothermal silica chimney fields in the Galapagos Spreading Center at 86°W". *Earth and Planetary Science Letters*, vol. **89**, n° **3-4**, p. 261-272, doi : 10.1016/0012-821X(88)90115-X.
- Hesse, R. (1989) "Silica diagenesis: origin of inorganic and replacement cherts". *Earth-Science Reviews*, vol. **26**, n° **1-3**, p. 253-284, doi : 10.1016/0012-8252(89)90024-X.
- Hinman, N.W. (1990) "Chemical factors influencing the rates and sequences of silica phase transitions: Effects of organic constituents". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **54**, n° **6**, p. 1563-1574, doi : 10.1016/0016-7037(90)90391-W.
- (1998) "Sequences of silica phase transitions: effects of Na, Mg, K, Al, and Fe ions". *Marine Geology*, vol. **147**, n° **1-4**, p. 13-24, doi : 10.1016/S0025-3227(98)00002-4.
- Hinman, N.W., et Lindstrom, R.F. (1996) "Seasonal changes in silica deposition in hot spring systems". *Chemical Geology*, vol. **132**, n° **1-4**, p. 237-246, doi : 10.1016/S0009-2541(96)00060-5.
- Hockey, J.A., et Pethica, B.A. (1961) "Surface hydration of silicas". *Transactions of Faraday Society*, vol. **57**, p. 2247-2262.
- Hoffmann, P., et Knözinger, E. (1987) "Novel aspects of mid and far IR Fourier spectroscopy applied to surface and adsorption studies on SiO<sub>2</sub>". *Surface Science*, vol. **188**, n° **1-2**, p. 181-198, doi : 10.1016/S0039-6028(87)80150-4.
- Horton, D. (2002) "Australian sedimentary opal- why is australia unique?". *The Australian Gemologist*, vol. **21**, n° **8**, p. 287-294.
- Huggett, J.M., Gale, a. S., et Wray, D.S. (2005) "Diagenetic Clinoptilolite and Opal-CT from the Middle Eocene Wittering Formation, Isle of Wight, U.K.". *Journal of Sedimentary Research*, vol. **75**, n° **4**, p. 585-595, doi : 10.2110/jsr.2005.048.
- Huguenin, R.L., et Jones, J.L. (1986) "Intelligent information extraction from reflectance spectra: Absorption band positions". *Journal of Geophysical Research*, vol. **91**, n° **B9**, p. 9585, doi : 10.1029/JB091iB09p09585.
- Icenhower, J., et London, D. (1996) "Experimental partitioning of Rb, Cs, Sr, and Ba between alkali feldspar and peraluminous melt". *American Mineralogist*, vol. **81**, n° **5-6**, p. 719-734.
- Iler, R.K. (1965) "Formation of Precious Opal". *Nature*, vol. **207**, n° **4996**, p. 472-473, doi : 10.1038/207472a0.
- Iler, R.K. (1979a) "Polymerization of Silica". In *The Chemistry of Silica* p. 172 - 311.
- (1979b) "Silica in Biology". In *The Chemistry of Silica* Vol. 1955, p. 730 - 801.
- (1979c) "The Occurrence , Dissolution , and Deposition of Silica". In J.W. and Sons, éd., *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica* p. 3 - 93. New York.
- (1979d) "The Surface Chemistry of Silica". In *The Chemistry of Silica* p. 622 - 729. New York.

- Ilieva, A., Mihailova, B., Tsintsov, Z., et Petrov, O. (2007) "Structural state of microcrystalline opals: A Raman spectroscopic study". *American Mineralogist*, vol. **92**, n° **8-9**, p. 1325-1333, doi : 10.2138/am.2007.2482.
- Jackson, M.L.L. (1977) "Cristobalite Morphology and Oxygen Isotopic Composition Variation under Hydrothermal Alteration". *Clays and Clay Minerals*, vol. **25**, n° **1**, p. 31-38, doi : 10.1346/CCMN.1977.0250106.
- Jacobs, B.F., Tabor, N., Feseha, M., Pan, A., Kappelman, J.W., Rasmussen, T., Sanders, W.J., Wiemann, M., Crabaugh, J., Massini, J.L.G., et autres (2005) "Oligocene Terrestrial Strata of Northwestern Ethiopia: A Preliminary Report on Paleoenvironments and Paleontology". *Palaeontologia Electronica*, vol. **8**, n° **1**, p. 25A:19p.
- Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D. a., et autres (2011) "Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines". *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. **35**, n° **4**, p. 397-429, doi : 10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x.
- Johnson, M.L., et Koivula, J.I. (1997) "More on opal from Shewa, Ethiopia". *Gems & Gemology*, vol. **33**, n° **3**, p. 225.
- Johnson, M.L., Kammerling, R.C., Deghionno, D.G., et Koivula, J.I. (1996) "Opal from Shewa province, Ethiopia". *Gems & Gemology*, vol. **32**, n° **2**, p. 112-120.
- Jones, B., et Renaut, R.W. (2003) "Hot spring and geyser sinters: the integrated product of precipitation, replacement, and deposition". *Canadian Journal of Earth Sciences*, vol. **40**, n° **11**, p. 1549-1569, doi : 10.1139/e03-078.
- Jones, B., et Renaut, R.W. (2004) "Water Content of Opal-A: Implications for the Origin of Laminae in Geyserite and Sinter". *Journal of Sedimentary Research*, vol. **74**, n° **1**, p. 117-128, doi : 10.1306/052403740117.
- Jones, B., Renaut, R.W., Torfason, H., et Owen, R.B. (2007) "The geological history of Geysir, Iceland: a tephrochronological approach to the dating of sinter". *Journal of the Geological Society*, vol. **164**, n° **6**, p. 1241-1252, doi : 10.1144/0016-76492006-178.
- Jones, J.B., et Segnit, E.R. (1969) "Water in Sphere-Type Opal". *Mineralogical Magazine*, vol. **37**, n° **287**, p. 357-361, doi : 10.1180/minmag.1969.037.287.07.
- Jones, J.B., Sanders, J. V., et Segnit, E.R. (1964) "Structure of Opal". *Nature*, vol. **204**, n° **4962**, p. 990-991, doi : 10.1038/204990a0.
- Jones, J.B., Biddle, J., et Segnit, E.R. (1966) "Opal Genesis". *Nature*, vol. **210**, n° **5043**, p. 1353-1354, doi : 10.1038/2101353a0.
- Jones, J.B.B., et Segnit, E.R.R. (1971) "Nature of Opal Part I: Nomenclature and constituent phases". *Journal of geological Society of Australia*, vol. **18**, n° **1**, p. 57-68, doi : 10.1080/00167617108728743.
- Jones, L.H.P., Milne, A.A., et Sanders, J. V. (1966) "Tabashir: An Opal of Plant Origin". *Science*, vol. **151**, n° **3709**, p. 464-466, doi : 10.1126/science.151.3709.464.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., et Delvaux, B. (2005) "Halloysite clay minerals – a review". *Clay Minerals*, vol. **40**, n° **4**, p. 383-426, doi : 10.1180/0009855054040180.
- Juillet-Leclerc, A., Labeyrie, L., Leclerc, A.J., et Labeyrie, L. (1987) "Temperature dependence of the oxygen isotopic fractionation between diatom silica and water". *Earth and Planetary Science Letters*, vol. **84**, n° **1**, p. 69-74, doi : 10.1016/0012-821X(87)90177-4.
- Kaasalainen, H., et Stefánsson, A. (2012) "The chemistry of trace elements in surface geothermal waters and steam, Iceland". *Chemical Geology*, vol. **330-331**, p. 60-85, doi : 10.1016/j.chemgeo.2012.08.019.
- Kaçmaz, H., et Köktürk, U. (2006) "Zeolites and coexisting authigenic minerals in Miocene tuffs of the

- Alaçati (Çeşme) area, Turkey". *Clays and Clay Minerals*, vol. **54**, n° **5**, p. 587-597, doi : 10.1346/CCMN.2006.0540505.
- Kaliciak, M., Dud'a, R., Burda, P., et Kaliciakova, E. (1976) "Structural geological characteristics of the Dubnik opal deposits". *Zbornik Vychodoslovenského Muzea v Kosiciach, serie AB*, vol. **17**, p. 7 -22.
- Karowe, A.L., et Jefferson, T.H. (1987) "Burial of trees by eruptions of Mount St Helens, Washington: implications for the interpretation of fossil forests". *Geological Magazine*, vol. **124**, n° **03**, p. 191, doi : 10.1017/S001675680001623X.
- Karpinska, J. (2012) "Basic Principles and Analytical Application of Derivative Spectrophotometry". In J. Uddin, éd., *Macro to NanoSpectroscopy* Vol. 1, p. 253 - 268. InTech.
- Kastner, M., Keene, J.B., et Gieskes, J.M. (1977) "Diagenesis of siliceous oozes—I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation—an experimental study". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **41**, n° **8**, p. 1041-1059, doi : 10.1016/0016-7037(77)90099-0.
- Kebede, S., et Travi, Y. (2012) "Origin of the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  composition of meteoric waters in Ethiopia". *Quaternary International*, vol. **257**, p. 4-12, doi : 10.1016/j.quaint.2011.09.032.
- Keeling, J.L., et Townsend, I.J. (1996) "Dyed opalised sandstone And conglomerate a new gem product from Andamooka". *The Australian Gemologist*, vol. **19**, n° **5**, p. 226-231.
- Keigwin, L.D., et Corliss, B.H. (1986) "Stable isotopes in late middle Eocene to Oligocene foraminifera". *Geological Society of America Bulletin*, vol. **97**, n° **3**, p. 335, doi : 10.1130/0016-7606(1986)97<335:SIILME>2.0.CO;2.
- Kekulawala, K.R.S.S., Paterson, M.S., et Boland, J.N. (1970) "An Experimental Study of the Role of Water in Quartz Deformation". *Geophysical Monograph Series*, vol. **24**, p. 49-60, doi : 10.1029/GM024p0049.
- Kenea, N.H., Ebinger, C.J., et Rex, D.C. (2001) "Late Oligocene volcanism and extension in the southern Red Sea Hills, Sudan". *Journal of the Geological Society*, vol. **158**, n° **2**, p. 285-294, doi : 10.1144/jgs.158.2.285.
- Kievelenko, E.Y. (2003) "Geology of Gems, Ocean Pict., 468 p."
- Kingma, K.J.J., Hemley, R.J.J., Krucnra, J., et Hnvr, J. (1994) "Raman spectroscopic study of microcrystalline silica". *American Mineralogist*, vol. **79**, p. 269-273.
- Kinnunen, K.A., et Malisa, E.J. (1990) "Gem-quality chrysoprase from Haneti-Itisio area, central Tanzania". *Bulletin of Geological Society of Finland*, vol. **62**, n° **part 2**, p. 157 - 166.
- Knauth, L.P., et Epstein, S. (1976) "Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **40**, n° **9**, p. 1095-1108, doi : 10.1016/0016-7037(76)90051-X.
- Koivula, J.I., et Fryer, C. (1984) "Green opal from East Africa". *Gems & Gemology*, vol. **20**, n° **4**, p. 226 - 227.
- Koivula, J.I., Fryer, C., et Keller, C. (1983) "Opal from Quérétaro, Mexico : Occurrence and inclusions". *Gems & Gemology*, vol. **19**, n° **2**, p. 87- 96.
- Kondo, S., Igarashi, M., et Nakai, K. (1992) "The properties of silica surfaces treated at high pH". *Colloids and Surfaces*, vol. **63**, n° **1-2**, p. 33-37, doi : 10.1016/0166-6622(92)80066-B.
- Korablev, O., Ivanov, A., Mantsevich, S., Kiselev, A., Vyazovetskiy, N., Fedorova, A., Evdokimova, N., Stepanov, A., Titov, A., Kalinnikov, Y., et autres (2014) "AOTF near-IR spectrometers for study of Lunar and Martian surface composition". In *European Planetary Science Congress* Vol. 9, p. 3-5.
- Korybska-Sadło, I. (2015) "Studies of chrysoprase and microcrystalline silica varieties from serpentinite of Szklary massif (foresudetic block, SW Poland) by Raman spectroscopic technique -

- preliminary results". *Mining Science*, vol. **22**, n° **Special Issue 2**, p. 39 - 45, doi : 10.5277/ms150204.
- Kronenberg, A.K. (1994) "Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz". In *Silica : physical behavior, geochemistry and materials applications* p. 123 - 176.
- Kühn, P., Aguilar, J., et Miedema, R. (2010) "Textural pedogeatures and related horizons". In *Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths* p. 217 - 250.
- Lacroix, A. (1896) "Minéralogie de la France, 804 p.". Paris.
- Lalou, C., et V, E.S.P.B. (1991) "Deep-sea hydrothermal venting: A recently discovered marine system". *Journal of Marine Systems*, vol. **1**, n° **4**, p. 403-440, doi : 10.1016/0924-7963(91)90007-H.
- Lambert, J.H. (1760) "Photometria, sive de misura et gradibus luminis, colorum et umbrae, 583 p.". (S.V.E. Klett, éd.). Leipzig.
- Lamplugh, G.W. (1902) "Calcrete.". *Geological Magazine*, vol. **9**, n° **12**, p. 575, doi : 10.1017/S0016756800181646.
- Landgrebe, T.C.W., Merdith, A., Dutkiewicz, A., et Müller, R.D. (2013) "Relationships between palaeogeography and opal occurrence in Australia: A data-mining approach". *Computers & Geosciences*, vol. **56**, p. 76-82, doi : 10.1016/j.cageo.2013.02.002.
- Landmesser, M. (1995) "Mobility by Metastability: Silica Transport and Accumulation at Low Temperatures". *Chemical Der Erde - Geochemistry*, vol. **55**, p. 149 - 176.
- Landsberg, G.S., et Mandelstam, L.I. (1928) "New phenomenon in scattering of light (preliminary report)". *Journal of the Russian Physico-Chemical Society*, vol. **V**, n° **60**, p. 335.
- Langella, A., Cappelletti, P., et Gennaro, R.D. (2001) "Zeolites in Closed Hydrologic Systems". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. **45**, n° **1**, p. 235-260, doi : 10.2138/rmg.2001.45.7.
- Langer, K., et Flörke, O.W. (1974) "Near infrared absorption spectra (4000-9000 cm<sup>-1</sup>) of opals and the role of « water » in these SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O minerals". *Fortschritte der Mineralogie*, vol. **52**, n° **1**, p. 17 - 51.
- Lapot, W. (2002) "Opal with peculiar porosity from Szklary (the Sudetes)". *Mineralogia Polonica*, vol. **33**, n° **2**, p. 35 - 40.
- Lasaga, A.C. (1984) "Chemical kinetics of water-rock interactions". *Journal of Geophysical Research*, vol. **89**, n° **B6**, p. 4009, doi : 10.1029/JB089iB06p04009.
- Lavoisier, A.L. (1789) "Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes : avec figures. Seconde édition". (Cuchet, éd.). Paris.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., et Zanettin, B. (1986) "A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram". *Journal of Petrology*, vol. **27**, n° **3**, p. 745-750, doi : 10.1093/petrology/27.3.745.
- Le Deit, L., Bourgeois, O., Mège, D., Hauber, E., Le Mouélic, S., Massé, M., Jaumann, R., et Bibring, J.-P. (2010) "Morphology, stratigraphy, and mineralogical composition of a layered formation covering the plateaus around Valles Marineris, Mars: Implications for its geological history". *Icarus*, vol. **208**, n° **2**, p. 684-703, doi : 10.1016/j.icarus.2010.03.012.
- Le Losq, C., Cody, G.D., Mysen, B.O., LeLosq, C., Cody, G.D., et Mysen, B.O. (2015) "Complex IR spectra of OH- groups in silicate glasses: Implications for the use of the 4500 cm<sup>-1</sup> IR peak as a marker of OH- groups concentration". *American Mineralogist*, vol. **100**, n° **4**, p. 945-950, doi : 10.2138/am-2015-5076.
- Lee, M.R., MacLaren, I., Andersson, S.M.L., Kovács, A., Tomkinson, T., Mark, D.F., et Smith, C.L. (2015) "Opal-A in the Nakhla meteorite: A tracer of ephemeral liquid water in the Amazonian crust of Mars". *Meteoritics & Planetary Science*, p. n/a-n/a, doi : 10.1111/maps.12471.



- Lenzi, G., et Passaglia, E. (1974) "Fenomeni di zeolitizzazione nelle formazioni vulcaniche della Regione Sabatina". *Bollettino della Societa Geologica Italiana*, vol. **93**, p. 693-645.
- Leo, R.F., et Barghoorn, E.S. (1976) "Silicification of Wood". *Botanical Museum Leaflets - Harvard University*, vol. **25**, n° **1**, p. 1-42.
- Leybourne, M.I., et Johannesson, K.H. (2008) "Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe-Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **72**, n° **24**, p. 5962-5983, doi : 10.1016/j.gca.2008.09.022.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R., et Hall, G.M. (2000) "Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits". *Applied Geochemistry*, vol. **15**, n° **6**, p. 695-723, doi : 10.1016/S0883-2927(99)00096-7.
- Lippincott, E.R., Vanvalkenburg, a., Weir, C.E., et Bunting, E.N. (1958) "Infrared studies on polymorphs of silicon dioxide and germanium dioxide". *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. **61**, n° **1**, p. 61, doi : 10.6028/jres.061.009.
- Lodders, K., et Fegley, B. (1997) "An Oxygen Isotope Model for the Composition of Mars". *Icarus*, vol. **126**, n° **2**, p. 373-394, doi : 10.1006/icar.1996.5653.
- Lotfy, H., et Van der Voo, R. (2007) "Tropical northeast Africa in the middle-late Eocene: Paleomagnetism of the marine-mammals sites and basalts in the Fayum province, Egypt". *Journal of African Earth Sciences*, vol. **47**, n° **3**, p. 135-152, doi : 10.1016/j.jafrearsci.2006.12.005.
- Louis, M., Guillemin, C.-J., Goni, J.-C., et Ragot, J.-P. (1968) "Coloration rose-carmin d'une sepiolite eocene, la quincyte, par des pigments organiques". In *Advances in Organic Geochemistry 1968* p. 553-566. Elsevier.
- Lyon, R.J.P. (1965) "Analysis of rocks by spectral infrared emission (8 to 25 microns)". *Economic Geology*, vol. **60**, n° **4**, p. 715-736, doi : 10.2113/gsecongeo.60.4.715.
- Mackensen, A., et Ehrmann, W.U. (1992) "Middle Eocene through Early Oligocene climate history and paleoceanography in the Southern Ocean: Stable oxygen and carbon isotopes from ODP Sites on Maud Rise and Kerguelen Plateau". *Marine Geology*, vol. **108**, n° **1**, p. 1-27, doi : 10.1016/0025-3227(92)90210-9.
- Malfait, W.J. (2009) "The 4500 cm<sup>-1</sup> infrared absorption band in hydrous aluminosilicate glasses is a combination band of the fundamental (Si,Al)-OH and O-H vibrations". *American Mineralogist*, vol. **94**, n° **5-6**, p. 849-852, doi : 10.2138/am.2009.3174.
- Malin, M.C., Caplinger, M.A., Edgett, K.S., Ghaemi, T.F., Ravine, M.A., Schaffner, J.A., Baker, J.M., Bardis, J.D., DiBiase, D.R., Maki, J.N., et autres (2010) "The Mars Science Laboratory (MSL) Mast-Mounted Cameras (Mastcams) flight instruments". In *41st Lunar and Planetary Science Conference* Vol. 8, p. 9-10.
- Maliva, R.G., Knoll, A.H., et Siever, R. (1989) "Secular Change in Chert Distribution: A Reflection of Evolving Biological Participation in the Silica Cycle". *PALAIOS*, vol. **4**, n° **6**, p. 519, doi : 10.2307/3514743.
- Maliva, R.G., Knoll, A.H., et Simonson, B.M. (2005) "Secular change in the Precambrian silica cycle: Insights from chert petrology". *Geological Society of America Bulletin*, vol. **117**, n° **7**, p. 835, doi : 10.1130/B25555.1.
- Martin, P.E., et Barker, E.F. (1932) "The Infrared Absorption Spectrum of Carbon Dioxide". *Physical Review*, vol. **41**, n° **3**, p. 291-303, doi : 10.1103/PhysRev.41.291.
- Marzo, G.A., Davila, A.F., Tornabene, L.L., Dohm, J.M., Fairén, A.G., Gross, C., Kneissl, T., Bishop, J.L., Roush, T.L., et McKay, C.P. (2010) "Evidence for Hesperian impact-induced hydrothermalism on Mars". *Icarus*, vol. **208**, n° **2**, p. 667-683, doi : 10.1016/j.icarus.2010.03.013.

- Matheney, R.K., et Knauth, L.P. (1993) "New isotopic temperature estimates for early silica diagenesis in bedded cherts". *Geology*, vol. **21**, n° **6**, p. 519, doi : 10.1130/0091-7613(1993)021<0519:NITEFE>2.3.CO;2.
- Matthews, R.K., et Poore, R.Z. (1980) "Tertiary  $\delta^{18}\text{O}$  record and glacio-eustatic sea-level fluctuations". *Geology*, vol. **8**, n° **10**, p. 501, doi : 10.1130/0091-7613(1980)8<501:TORAGS>2.0.CO;2.
- Maurice, S., Wiens, R.C., Saccoccio, M., Barraclough, B., Gasnault, O., Forni, O., Mangold, N., Baratoux, D., Bender, S., Berger, G., et autres (2012) "The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description". *Space Science Reviews*, vol. **170**, n° **1-4**, p. 95-166, doi : 10.1007/s11214-012-9912-2.
- Maurice, S., Wiens, R.C.C., Anderson, R., Beyssac, O., Bonal, L., Clegg, S., DeFlores, L., Dromart, G., Forni, O., Gasnault, O., et autres (2015) "The SuperCam Instrument for the Mars2020 Rover". In *European Planetary Science Congress Vol. 10*.
- Mazzero, F., Gauthier, J.-P., Rondeau, B., Fritsch, E., et Bekele, E. (2009) "Nouveau gisement d'opales d'Ethiopie dans la Province du Welo : premières informations". *Revue de Gemologie A.F.G.*, vol. **167**, p. 4-5.
- Mazzero, F., Désaglier, C., Rondeau, B., Ayalew, D., Ezezew, G., Cenki, T., et Bekele, E. (2010) "L'opale du Wollo, Ethiopie : des mines de gisement". *Revue de Gemologie A.F.G.*, vol. **174**, p. 14 - 20.
- McDonald, R.S. (1958) "Surface Functionality of Amorphous Silica by Infrared Spectroscopy". *The Journal of Physical Chemistry*, vol. **62**, n° **10**, p. 1168-1178, doi : 10.1021/j150568a004.
- McDonough, W.F., et Sun, S.-S. (1995) "The composition of the Earth". *Chemical Geology*, vol. **120**, n° **3-4**, p. 223-253, doi : 10.1016/0009-2541(94)00140-4.
- McDougall, I., Morton, W.H., et Williams, M.A.J. (1975) "Age and rates of denudation of Trap Series basalts at Blue Nile Gorge, Ethiopia". *Nature*, vol. **254**, n° **5497**, p. 207-209, doi : 10.1038/254207a0.
- McGuire, P.C., Bishop, J.L., Brown, A.J., Fraeman, A. a., Marzo, G. a., Frank Morgan, M., Murchie, S.L., Mustard, J.F., Parente, M., Pelkey, S.M., et autres (2009) "An improvement to the volcano-scan algorithm for atmospheric correction of CRISM and OMEGA spectral data". *Planetary and Space Science*, vol. **57**, n° **7**, p. 809-815, doi : 10.1016/j.pss.2009.03.007.
- McKeown, N., Bishop, J.L., Cuadros, J., Hillier, S., Amador, E., Makarewicz, H.D., Parente, M., et Silver, E. a. (2011) "Interpretation of reflectance spectra of clay mineral-silica mixtures: implications for Martian clay mineralogy at Mawrth Vallis". *Clays and Clay Minerals*, vol. **59**, n° **4**, p. 400-415, doi : 10.1346/CCMN.2011.0590404.
- McKeown, N.K., Bishop, J.L., Cuadros, J., Amador, E., et Silver, E. (2008) "Characterization of phyllosilicate units at Marwrth Vallis: comparison of CRISM observations and intimate phyllosilicate mixtures". In *Martian Phyllosilicates : Records of Aqueous Processes* p. 7033.
- McKeown, N.K., Bishop, J.L., Noe Dobrea, E.Z., Ehlmann, B.L., Parente, M., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Swayze, G. a., Bibring, J.-P., et Silver, E. a. (2009) "Characterization of phyllosilicates observed in the central Mawrth Vallis region, Mars, their potential formational processes, and implications for past climate". *Journal of Geophysical Research*, vol. **114**, p. E00D10, doi : 10.1029/2008JE003301.
- McLennan, S.M. (2003) "Sedimentary silica on Mars". *Geology*, vol. **31**, n° **4**, p. 315, doi : 10.1130/0091-7613(2003)031<0315:SSOM>2.0.CO;2.
- McMillan, P.F., et Remmele, R.L. (1986) "Hydroxyl sites in  $\text{SiO}_2$  glass: A note on infrared and Raman spectra". *American Mineralogist*, vol. **71**, p. 772-778.
- McOrist, G.D., et Smallwood, A. (1997) "Trace elements in precious and common opals using neutron activation analysis". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. **223**, n° **1-2**, p. 9-15, doi : 10.1007/BF02223356.

- McOrist, G.D.D., Smallwood, A., et Fardy, J.J. (1994) "Trace elements in Australian opals using neutron activation analysis". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. **223**, n° **1-2**, p. 293-303, doi : 10.1007/BF02223356.
- Mees, F., Stoops, G., Van Ranst, E., Paepe, R., et Van Overloop, E. (2005) "The nature of zeolite occurrences in deposits of the Olduvai Basin, northern Tanzania". *clays and clay minerals*, vol. **53**, n° **6**, p. 659-673, doi : 10.1346/CCMN.2005.0530612.
- Meister, P., Chaplignin, B., Picard, A., Meyer, H., Fischer, C., Rettenwander, D., Amthauer, G., Vogt, C., Aiello, I.W., Ivano, W., et autres (2014) "Early diagenetic quartz formation at a deep iron oxidation front in the Eastern Equatorial Pacific – a modern analogue for banded iron / chert formations ?". *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, vol. **137**, p. 188-207, doi : 10.1016/j.gca.2014.03.035.
- Meyer, H.W., et Weber, L. (1995) "Florissant Fossil Beds: National Monument". *Rocks & Minerals*, vol. **70**, n° **4**, p. 232-239, doi : 10.1080/00357529.1995.9926627.
- Michalski, J.R. (2003) "Thermal emission spectroscopy of the silica polymorphs and considerations for remote sensing of Mars". *Geophysical Research Letters*, vol. **30**, n° **19**, p. 2008, doi : 10.1029/2003GL018354.
- Michel, D., Kazansky, V.B., et Andreev, V.M. (1978) "Study of the interaction between surface hydroxyls and infrared spectroscopy". *Surface Science*, vol. **72**, p. 342-356.
- Michel-Lévy, A., et Munier-Chalmas (1892) "Mémoire sur diverses formes affectées par le réseau élémentaire du quartz". *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, vol. **15**, n° **1**.
- Miehe, G., et Graetsch, H. (1992) "Crystal structure of moganite: a new structure type for silica". *European Journal of Mineralogy*, vol. **4**, n° **4**, p. 693-706, doi : 10.1127/ejm/4/4/0693.
- Miehe, G., Graetsch, H., Flörke, O.W., et Florke, O.W. (1984) "Crystal structure and growth fabric of length-fast chalcedony". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. **10**, n° **5**, p. 197-199, doi : 10.1007/BF00309311.
- Milliken, R.E., Swayze, G.A., Arvidson, R.E., Bishop, J.L., Clark, R.N., Ehlmann, B.L., Green, R.O., Grotzinger, J.P., Morris, R.V., Murchie, S.L., et autres (2008) "Opaline silica in young deposits on Mars". *Geology*, vol. **36**, n° **11**, p. 847, doi : 10.1130/G24967A.1.
- Ming, D.W., et Boettlinger, J.L. (2001) "Zeolites in Soil Environments". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. **45**, n° **1**, p. 323-345, doi : 10.2138/rmg.2001.45.11.
- Minitti, M.E., Weitz, C.M., Lane, M.D., et Bishop, J.L. (2007) "Morphology, chemistry, and spectral properties of Hawaiian rock coatings and implications for Mars". *Journal of Geophysical Research*, vol. **112**, n° **E5**, p. E05015, doi : 10.1029/2006JE002839.
- Mizota, C., Toh, N., et Matsuhisa, Y. (1987) "Origin of cristobalite in soils derived from volcanic ash in temperate and tropical regions". *Geoderma*, vol. **39**, n° **4**, p. 323-330, doi : 10.1016/0016-7061(87)90051-6.
- Mohr, P. (1983) "Ethiopian flood basalt province". *Nature*, vol. **303**, n° **5918**, p. 577-584, doi : 10.1038/303577a0.
- Monroe, E.A., Sass, D.B., et Cole, S.H. (1969) "Stacking faults and polytypism in opal, SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O". *Acta Crystallographica Section A*, vol. **25**, n° **4**, p. 578-580, doi : 10.1107/S0567739469001227.
- Moody, J.B. (1976) "Serpentinization: a review". *Lithos*, vol. **9**, n° **2**, p. 125-138, doi : 10.1016/0024-4937(76)90030-X.
- Morgan, J.W., et Anders, E. (1980) "Chemical composition of Earth, Venus, and Mercury". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. **77**, n° **12**, p. 6973-6977, doi : 10.1073/pnas.77.12.6973.
- Morrow, B.A., et Cody, I.A. (1973) "Infrared spectra of the isolated hydroxyl groups on silica". *The Journal of Physical Chemistry*, vol. **77**, n° **11**, p. 1465-1469, doi : 10.1021/j100630a027.

- Morrow, B.A.A., Cody, I.A., et Lee, L.S.M. (1976) "Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 7. Mechanism of the adsorption of water and ammonia on dehydroxylated silica". *The Journal of Physical Chemistry*, vol. **80**, n° **25**, p. 2761-2767, doi : 10.1021/j100566a009.
- Morse, S. a., et Allaz, J. (2013) "Experimental partitioning of Sr and Ba in Kiglapait feldspars". *American Mineralogist*, vol. **98**, n° **11-12**, p. 2197-2200, doi : 10.2138/am.2013.4630.
- Moschen, R. (2005) "Sensitivity of biogenic silica oxygen isotopes to changes in surface water temperature and palaeoclimatology". *Geophysical Research Letters*, vol. **32**, n° **7**, p. L07708, doi : 10.1029/2004GL022167.
- Mumme, A., Seibright, L., et Ball, R. (1975) "On the Origin of Volcanic Opal from Houghlahan ' s Creek ( Near Teven )". *The Australian Gemologist*, vol. **12**, n° **8**, p. 235 - 240.
- Murata, K.J. (1940) "Volcanic ash as a source of silica for the silicification of wood". *American journal of science*, vol. **238**, p. 586 - 596, doi : 10.2475/ajs.238.8.586.
- Murata, K.J., et Larson, R.R. (1975) "Diagenesis of Miocene siliceous shales, Temblor Range, California". *Journal of Research U.S. Geological Survey*, vol. **3**, n° **5**, p. 553-566.
- Murata, K.J., et Randall, R.G. (1975) "Silica mineralogy and structure of the Monterey Shale, Temblor Range, California". *Journal of Research U.S. Geological Survey*, vol. **3**, n° **5**, p. 567-572.
- Murata, K.J., Friedman, I., et Gleason, J.D. (1977) "Oxygen isotope relations between diagenetic silica minerals in Monterey Shale, Temblor Range, California". *American Journal of Science*, vol. **277**, n° **3**, p. 259-272, doi : 10.2475/ajs.277.3.259.
- Murchie, S., Arvidson, R., Bedini, P., Beisser, K., Bibring, J.-P., Bishop, J., Boldt, J., Cavender, P., Choo, T., Clancy, R.T., et autres (2007) "Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) on Mars Reconnaissance Orbiter (MRO)". *Journal of Geophysical Research*, vol. **112**, n° **E5**, p. E05S03, doi : 10.1029/2006JE002682.
- Mustard, J.F., et Pieters, C.M.C.M.C.M.C.M. (1989) "Photometric phase functions of common geologic minerals and applications to quantitative analysis of mineral mixture reflectance spectra". *Journal of Geophysical Research*, vol. **94**, n° **B10**, p. 13619, doi : 10.1029/JB094iB10p13619.
- Mustoe, G.E. (2008) "Mineralogy and geochemistry of late Eocene silicified wood from Florissant Fossil BEDs NATIONAL Monument, Colorado". *Geological Society of America Special Papers*, vol. **435**, p. 127 - 140, doi : 10.1130/2008.2435(09).
- Nanzoy, M. (2002) "Unique properties of volcanic ash soils". *Global Journal of Environmental Research*, vol. **6**, n° **2**, p. 99-112.
- Nash, D.B., et Conel, J.E. (1974) "Spectral reflectance systematics for mixtures of powdered hypersthene, labradorite, and ilmenite". *Journal of Geophysical Research*, vol. **79**, n° **11**, p. 1615-1621, doi : 10.1029/JB079i011p01615.
- Nieuwenhuys, A., Jongmans, A.G., et van Breemen, N. (1993) "Andisol formation in a Holocene beach ridge plain under the humid tropical climate of the Atlantic coast of Costa Rica". *Geoderma*, vol. **57**, n° **4**, p. 423-442, doi : 10.1016/0016-7061(93)90053-N.
- Ody, a., Poulet, F., Langevin, Y., Bibring, J.-P.P., Bellucci, G., Altieri, F., Gondet, B., Vincendon, M., Carter, J., et Manaud, N. (2012) "Global maps of anhydrous minerals at the surface of Mars from OMEGA/MEx". *Journal of Geophysical Research*, vol. **117**, n° **9**, p. E00J14, doi : 10.1029/2012JE004117.
- Ostrooumov, M. (2007) "A Raman, infrared and XRD analysis of the instability in volcanic opals from Mexico". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. **68**, n° **4**, p. 1070-1076, doi : 10.1016/j.saa.2007.06.048.
- Ostrooumov, M., Fritsch, E., Lasnier, B., et Lefrant, S. (1999) "Spectres Raman des opales: aspect diagnostique et aide à la classification". *European Journal of Mineralogy*, vol. **11**, p. 899-908.
- Oughton, J.H. (1967) "Opal geology". *The Australian Gemologist*, vol. **9**, n° **72**, p. 1967.

- Overlin, S.D. (2011) "Blue opal showing play-of-color from Sinaloa, Mexico". *Gems & Gemology: Gems news International*, vol. **47**, n° **3**, p. 243.
- Owen, T., Biemann, K., Biller, J.E., Lafleur, a. L., Rushneck, D.R., et Howarth, D.W. (1977) "The composition of the atmosphere at the surface of Mars", vol. **82**, n° **28**, doi : 10.1029/JS082i028p04635.
- Pablo-Galán, L., Chávez-García, M.L., De Pablo-Galán, L., et De Chávez-García, M.L. (1996) "Diagenesis of Oligocene Vitric Tuffs to Zeolites, Mexican Volcanic Belt". *Clays and Clay Minerals*, vol. **44**, n° **3**, p. 324-338, doi : 10.1346/CCMN.1996.0440303.
- Pain, C.F., et Oilier, C.D. (1995) "Inversion of relief — a component of landscape evolution". *Geomorphology*, vol. **12**, n° **2**, p. 151-165, doi : 10.1016/0169-555X(94)00084-5.
- Parfitt, R.L. (2009) "Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes". *Clay Minerals*, vol. **44**, n° **1**, p. 135-155, doi : 10.1180/claymin.2009.044.1.135.
- Pédrot, M., Dia, A., Davranche, M., et Gruau, G. (2015) "Upper soil horizons control the rare earth element patterns in shallow groundwater". *Geoderma*, vol. **239-240**, p. 84-96, doi : 10.1016/j.geoderma.2014.09.023.
- Pérez-Torrado, F.J., Martí, J., Queralt, I., et Mangas, J. (1995) "Alteration processes of the Roque Nublo ignimbrites (Gran Canaria, Canary Islands)". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. **65**, n° **3-4**, p. 191-204, doi : 10.1016/0377-0273(94)00115-W.
- Perry, E.C., et Lefticariu, L. (2014) "Formation and Geochemistry of Precambrian Cherts". In *Treatise on Geochemistry* p. 113-139. Elsevier.
- Peter J. Heaney (1995) "Moganite as an Indicator for Vanished Evaporites: A Testament Reborn?". *SEPM Journal of Sedimentary Research*, vol. **Vol. 65A**, n° **4**, p. 185-188, doi : 10.1306/D4268180-2B26-11D7-8648000102C1865D.
- Petrovic, I., Heaney, P., et Navrotsky, A. (1996) "Thermochemistry of the new silica polymorph moganite". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. **23**, n° **2**, p. 119-126, doi : 10.1007/BF00202307.
- Pieters, C. (2010) "Reflectance Experiment Laboratory".
- Pik, R., Deniel, C., Coulon, C., Yirgu, G., Hofmann, C., et Ayalew, D. (1998) "The northwestern Ethiopian Plateau flood basalts: Classification and spatial distribution of magma types". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. **81**, n° **1-2**, p. 91-111, doi : 10.1016/S0377-0273(97)00073-5.
- Pik, R., Marty, B., Carignan, J., et Lavé, J. (2003) "Stability of the Upper Nile drainage network (Ethiopia) deduced from (U-Th)/He thermochronometry: implications for uplift and erosion of the Afar plume dome". *Earth and Planetary Science Letters*, vol. **215**, n° **1-2**, p. 73-88, doi : 10.1016/S0012-821X(03)00457-6.
- Pilorget, C., Bibring, J.-P., et Team, T.M. (2012) "The MicroOmega Instrument Onboard ExoMars and Future Missions: An IR Hyperspectral Microscope to Analyse Sample at the Grain Scale and Characterize Early Mars Processes". In *Third Conference on Early Mars: Geologic, Hydrologic and Climatic Evolution and teh Implications for Life* p. 1-2.
- Pirajno, F. (1992) "Hydrothermal mineral deposits: principales and fundamental concepts for the exploration geologist, Springer-V., 709 p.".
- (2009) "Hydrothermal processes and mineral system., Springer S., 1250 p.". Springer Netherlands.
- Pisciotta, K.A. (1981) "Diagenetic trends in the siliceous facies of the Monterey Shale in the Santa Maria region, California". *Sedimentology*, vol. **28**, n° **4**, p. 574-571, doi : 10.1111/j.1365-3091.1981.tb01701.x.
- Poore, R.Z., et Matthews, R.K. (1984) "Oxygen isotope ranking of late Eocene and Oligocene

- planktonic foraminifers: Implications for Oligocene sea-surface temperatures and global ice-volume". *Marine Micropaleontology*, vol. **9**, n° **2**, p. 111-134, doi : 10.1016/0377-8398(84)90007-0.
- Poulet, F., Gomez, C., Bibring, J.P.J.-P., Langevin, Y., Gondet, B., Pinet, P., Belluci, G., et Mustard, J. (2007) "Martian surface mineralogy from Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité on board the Mars Express spacecraft (OMEGA/MEEx): Global mineral maps". *Journal of Geophysical Research*, vol. **112**, n° **E8**, p. 1-15, doi : 10.1029/2006JE002840.
- Prider, R.T. (1970) "Opal in the nickel search in western Australia". *The Australian Gemologist*, vol. **10**, n° **10**, p. 7 - 11.
- Proust, D., et Fontaine, C. (2007) "Amethyst geodes in the basaltic flow from Triz quarry at Ametista do Sul (Rio Grande do Sul, Brazil): magmatic source of silica for the amethyst crystallizations". *Geological Magazine*, vol. **144**, n° **04**, p. 731, doi : 10.1017/S0016756807003457.
- Prowse, W.G., Arnot, K.I., Recka, J.A., Thomson, R.H., et Maxwell, J.R. (1991) "The quincyte pigments: Fossil quinones in an eocene clay mineral". *Tetrahedron*, vol. **47**, n° **6**, p. 1095-1108, doi : 10.1016/S0040-4020(01)80947-9.
- Quane, S.L., et Russell, J.K. (2005) "Welding: insights from high-temperature analogue experiments". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. **142**, n° **1-2**, p. 67-87, doi : 10.1016/j.jvolgeores.2004.10.014.
- Raman, C. V., et Jayaraman, A. (1955) "The Structure and optical behavior of iridescent opal". *Proceedings of the Indian Academy of Science, Section A*, vol. **38**, p. 343 - 360.
- Raman, C. V., Krishnan, K.S., et Krishnan, K.S. (1928) "A New Type of Secondary Radiation". *Nature*, vol. **121**, n° **3048**, p. 501-502, doi : 10.1038/121501c0.
- Ramsey, M.S., et Christensen, P.R. (1998) "Mineral abundance determination: Quantitative deconvolution of thermal emission spectra". *Journal of Geophysical Research*, vol. **103**, n° **B1**, p. 577, doi : 10.1029/97JB02784.
- Rau, R.C., et Amaral, E.J. (1969) "Electron microscopy of precious opal". *Metallography*, vol. **2**, n° **4**, p. 323-328, doi : 10.1016/0026-0800(69)90062-7.
- Renfro, N., et McClure, S.F. (2011) "Dyed Purple Hydrophane Opal". *Gems & Gemology*, vol. **47**, n° **4**, p. 260-270, doi : 10.5741/GEMS.47.4.260.
- Retallack, G.J. (1988) "Paleosols and Weathering Through Geologic Time: Principles and Applications, 1 - 20 p.". *Geological Society of America Special Paper* Vol. 216. Geological Society of America.
- Rey, P.F. (2013) "Opalisation of the Great Artesian Basin (central Australia): an Australian story with a Martian twist". *Australian Journal of Earth Sciences*, vol. **60**, n° **3**, p. 291-314.
- Rice, M.S., Bell, J.F., Cloutis, E. a., Wang, A., Ruff, S.W., Craig, M. a., Bailey, D.T., Johnson, J.R., de Souza, P. a., et Farrand, W.H. (2010a) "Silica-rich deposits and hydrated minerals at Gusev Crater, Mars: Vis-NIR spectral characterization and regional mapping". *Icarus*, vol. **205**, n° **2**, p. 375-395, doi : 10.1016/j.icarus.2009.03.035.
- Rice, M.S., Cloutis, E.A., et Crowley, J.K. (2010b) "Spectral reflectance changes accompanying long-duration exposure of silica sinter and Fe-sulfates to simulated Mars surface conditions". In *41st Lunar and Planetary Science Conference* p. 1751.
- Rice, M.S., Cloutis, E.A., Bell, J.F., Bish, D.L., Horgan, B.H., Mertzman, S.A., Craig, M.A., Renaut, R.W., Gautason, B., et Mountain, B. (2013) "Reflectance spectra diversity of silica-rich materials: Sensitivity to environment and implications for detections on Mars". *Icarus*, vol. **223**, n° **1**, p. 499-533, doi : 10.1016/j.icarus.2012.09.021.
- Rice, S.B., Freund, H., Huang, W.-L., Clouse, J.A., et Isaacs, C.M. (1995) "Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Silica Diagenesis: The Opal-A to Opal-CT Transformation". *SEPM Journal of Sedimentary Research*, vol. **65A**, n° **4**, p. 639-647, doi : 10.1306/D4268185-



2B26-11D7-8648000102C1865D.

- Rieder, R., Gellert, R., Brückner, J., Klingelhöfer, G., Dreibus, G., Yen, A., et Squyres, S.W. (2003) "The new Athena alpha particle X-ray spectrometer for the Mars Exploration Rovers". *Journal of Geophysical Research*, vol. **108**, n° **E12**, p. 8066, doi : 10.1029/2003JE002150.
- Ringwood, A.E. (1991) "Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **55**, n° **8**, p. 2083-2110, doi : 10.1016/0016-7037(91)90090-R.
- Roach, L.H., Mustard, J.F., Swayze, G., Milliken, R.E., Bishop, J.L., Murchie, S.L., et Lichtenberg, K. (2010) "Hydrated mineral stratigraphy of Ius Chasma, Valles Marineris". *Icarus*, vol. **206**, n° **1**, p. 253-268, doi : 10.1016/j.icarus.2009.09.003.
- Robert, F., et Chaussidon, M. (2006) "A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts". *Nature*, vol. **443**, n° **7114**, p. 969-972, doi : 10.1038/nature05239.
- Robertson, R.S., et Scott, D.C. (1988) "Precious Opal and the Weathered Profile at Coober Pedy". *The Australian Gemologist*, vol. **16**, n° **9**, p. 323-327.
- Rocard, M.Y. (1928) "Les nouvelles radiations diffusées". *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. **186**, p. 1107.
- Rochette, P., Tamrat, E., Féraud, G., Pik, R., Courtillot, V., Ketefo, E., Coulon, C., Hoffmann, C., Vandamme, D., et Yirgu, G. (1998) "Magnetostatigraphy and timing of the Oligocene Ethiopian traps". *Earth and Planetary Science Letters*, vol. **164**, n° **3-4**, p. 497-510, doi : 10.1016/S0012-821X(98)00241-6.
- Rodgers, K.A., et Cressey, G. (2001) "The occurrence , detection and significance of moganite (SiO<sub>2</sub>) among some silica sinters". *Mineralogical Magazine*, vol. **65**, n° **2**, p. 157-167.
- Rondeau, B. (1998) "Origine de la couleur et structure des opales communes". Université de Nantes.
- Rondeau, B., Fritsch, E., Guiraud, M., et Renac, C. (2004) "Opals from Slovakia (« Hungarian » opals): a re-assessment for the conditions of formation". *European Journal of Mineralogy*, vol. **16**, p. 789-799, doi : 10.1127/0935-1221/2004/0016-0789.
- Rondeau, B., Mazzero, F., Bekele, E., et Gauthier, J.-P. (2009) "New Play-of-color opal from Welo Province, Ethiopia". *Gems & Gemology*, vol. **45**, n° **1**, p. 59-60.
- Rondeau, B., Fritsch, E., Cenki-Tok, B., et Mazzero, F. (2010a) "New opals from Wollo , Ethiopia : Geochemical characterization". *Goldschmidt Conference Abstract 2010*, vol. **74**, n° **12**, **Supplement**, p. A880.
- Rondeau, B., Fritsch, E., Mazzero, F., Gauthier, J.-P., Cenki-Tok, B., Bekele, E., Gaillou, E., Mazzero, F., Cenki-Tok, B., Bekele, E., et autres (2010b) "Play-of-color opal from Wegel Tena, Wollo Province, Ethiopia". *Gems & Gemology*, vol. **46**, n° **2**, p. 90-105.
- Rondeau, B., Cenki-Tok, B., Fritsch, E., Mazzero, F., Gauthier, J.-P., Bodeur, Y., Bekele, E., Gaillou, E., et Ayalew, D. (2012) "Geochemical and petrological characterization of gem opals from Wegel Tena, Wollo, Ethiopia: opal formation in an Oligocene soil". *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, vol. **12**, n° **2**, p. 93-104, doi : 10.1144/1467-7873/10-MINDEP-058.
- Rondeau, B., Chauviré, B., Mazzero, F., Ayalew, D., et Fritsch, E. (2013) "Géologie et gemmologie des opales nobles". *Géochronique*, vol. **128**, p. 31-37.
- Ruff, S.W., Farmer, J.D., Calvin, W.M., Herkenhoff, K.E., Johnson, J.R., Morris, R. V., Rice, M.S., Arvidson, R.E., Bell, J.F., Christensen, P.R., et autres (2011) "Characteristics, distribution, origin, and significance of opaline silica observed by the Spirit rover in Gusev crater, Mars". *Journal of Geophysical Research*, vol. **116**, p. E00F23, doi : 10.1029/2010JE003767.
- Rull, F., Maurice, S., Diaz, E., Tato, C., Pacros, A., et Team, T.R. (2011) "The Raman Laser Spectrometer (RLS) on the ExoMars 2018 Rover Mission". In *42nd Lunar and Planetary Science Conference* p. 2-3.

- Rykart, R. (1995) "Quarz-Monographie: die Eigenheiten von Bergkristall, Rauchquarz, Amethyst, Chalcedon, Achat, Opal und anderen Varietäten, 462 p.". Ott.
- Saminpanya, S., et Sutherland, F.L. (2013) "Silica phase-transformations during diagenesis within petrified woods found in fluvial deposits from Thailand–Myanmar". *Sedimentary Geology*, vol. **290**, p. 15–26, doi : 10.1016/j.sedgeo.2013.02.014.
- Sanders, J. V (1968) "Diffraction of light by opals". *Acta Crystallographica Section A*, vol. **24**, n° **4**, p. 427–434, doi : 10.1107/S0567739468000860.
- Sanders, J. V. (1964) "Colour of Precious Opal". *Nature*, vol. **204**, n° **4964**, p. 1151–1153, doi : 10.1038/2041151a0.
- (1985) "Structure of opal". *Le Journal de Physique Colloques*, vol. **46**, n° **C3**, p. C3-1–C3-8, doi : 10.1051/jphyscol:1985301.
- Schmidt, M., Botz, R., Rickert, D., Bohrmann, G., Hall, S.R., et Mann, S. (2001) "Oxygen isotopes of marine diatoms and relations to opal-A maturation". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **65**, n° **2**, p. 201–211, doi : 10.1016/S0016-7037(00)00534-2.
- Schmidt, P., et Fröhlich, F. (2011) "Temperature dependent crystallographic transformations in chalcedony, SiO<sub>2</sub>, assessed in mid infrared spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. **78**, n° **5**, p. 1476–1481, doi : 10.1016/j.saa.2011.01.036.
- Schmidt, P., Bellot-Gurlet, L., Slodczyk, A., et Fröhlich, F. (2012) "A hitherto unrecognised band in the Raman spectra of silica rocks: influence of hydroxylated Si–O bonds (silanole) on the Raman moganite band in chalcedony and flint (SiO<sub>2</sub>)". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. **39**, n° **6**, p. 455–464, doi : 10.1007/s00269-012-0499-7.
- Schmidt, P., Slodczyk, A., Léa, V., Davidson, A., Puaud, S., et Sciau, P. (2013) "A comparative study of the thermal behaviour of length-fast chalcedony, length-slow chalcedony (quartzine) and moganite". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. **40**, n° **4**, p. 331–340, doi : 10.1007/s00269-013-0574-8.
- Schumacher, R., et Schmincke, H.U. (1995) "Models for the origin of accretionary lapilli". *Bulletin of Volcanology*, vol. **56**, n° **8**, p. 626–639, doi : 10.1007/BF00301467.
- Schumacher, R., et Schmincke, H.-U. (1991) "Internal structure and occurrence of accretionary lapilli ? a case study at Laacher See Volcano". *Bulletin of Volcanology*, vol. **53**, n° **8**, p. 612–634, doi : 10.1007/BF00493689.
- Scurfield, G., et Segnit, E.R. (1984) "Petrifaction of wood by silica minerals". *Sedimentary Geology*, vol. **39**, n° **3-4**, p. 149–167, doi : 10.1016/0037-0738(84)90048-4.
- Sedov, S., Stoops, G., et Shoba, S. (2010) "Regoliths and soils on volcanic ash". In *Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths* p. 275 – 303.
- Seelos, K.D., Arvidson, R.E., Jolliff, B.L., Chemtob, S.M., Morris, R. V., Ming, D.W., et Swayze, G. a. (2010) "Silica in a Mars analog environment: Ka'u Desert, Kilauea Volcano, Hawaii". *Journal of Geophysical Research*, vol. **115**, p. E00D15, doi : 10.1029/2009JE003347.
- Segnit, E.R., Stevens, T.J., et Jones, J.B. (1965) "The role of water in opal". *Journal of Geological Society of Australia*, vol. **12**, n° **2**, p. 211–226.
- Senior, B.R., Mccoll, D.H., Long, B.E., et Whiteley, R.J. (1977) "The geology and magnetic characteristics of precious opal deposits, southwest Queensland". *Bureau of Mineral Resources Journal Australian geology and geophysics*, vol. **2**, p. 241–251.
- Shackleton, N., et Kennett, J. (1975) "Paleotemperature History of the Cenozoic and the Initiation of Antarctic Glaciation: Oxygen and Carbon Isotope Analyses in DSDP Sites 277, 279 and 281". *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project*, vol. **29**, p. 743–755, doi : 10.2973/dsdp.proc.29.1975.

- Sharp, Z.D. (1990) "A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **54**, p. 1353-1357, doi : 10.1016/0016-7037(90)90160-M.
- Shemesh, A., Charles, C.D., et Fairbanks, R.G. (1992) "Oxygen isotopes in biogenic silica: global changes in ocean temperature and isotopic composition.". *Sciences*, vol. **256**, n° **5062**, p. 1434 - 1436.
- Sheppard, B.R.A., et Gude, A.J. (1973) "Zeolites and Associated Authigenic Silicate Minerals in Tuffaceous Rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona". *Geological Survey Professional Paper*, vol. **830**.
- Sheppard, R.A., et Hay, R.L. (2001) "Formation of Zeolites in Open Hydrologic Systems". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. **45**, n° **1**, p. 261-275, doi : 10.2138/rmg.2001.45.8.
- Shigley, J.E., Laurs, B.M., et Renfro, N.D. (2009) "Chrysoprase and Prase Opal from Haneti, Central Tanzania". *Gems & Gemology*, vol. **45**, n° **4**, p. 271-279, doi : 10.5741/GEMS.45.4.271.
- Shoji, S. (1985) "Genesis and properties of non-allophanic andisols in Japan". *Applied Clay Science*, vol. **1**, n° **1-2**, p. 83-88, doi : 10.1016/0169-1317(85)90564-2.
- Shoji, S., et Fujiwara, Y. (1984) "Active aluminum and iron in the humus horizons of Andosols from northeastern Japan". *Soil Science*.
- Shoji, S., et Masui, J.-I. (1971) "Opaline silica of recent volcanic ash soils in Japan". *Journal of Soil Science*, vol. **22**, n° **1**, p. 101-108, doi : 10.1111/j.1365-2389.1971.tb01597.x.
- Shoji, S., Nanzyo, M., et Dahlgren, R.A. (1993) "Volcanic ash soils : Genesis, properties and utilization, 287 p."
- Sigleo, A.C. (1979) "Geochemistry of silicified wood and associated sediments, Petrified Forest National Park, Arizona". *Chemical Geology*, vol. **26**, p. 151-163.
- Simandl, G.J., Hancock, K.D., Callaghan, B., Paradis, S., et Yorke-Hardy, R. (1996) "British Columbia Geological Survey Geological Fieldwork 1991". *British Columbia Geological Survey, Geological Fieldwork*, p. 321 - 327.
- Simandl, G.J., Yorke-Hardy, R., Paradis, S., et Callahan, B. (2004) "Kinkler, precious opal deposit, Okanagan area, British Columbia, Canada.". In G.J. Simandl, N.D. Robinson, et W.J. McMillan, éd., *37th Annual Forum on Industrial Minerals Proceedings, Industrial Minerals with emphasis on Western North America* p. 315. British Columbia Ministry of Energy and Mines, Geological Survey Branch, Victoria.
- Singer, R.B., et Roush, T.L. (1983) "Spectral Reflectance Properties of Particulate Weathered Coatings on Rocks: Laboratory Modeling and Applicability to Mars". In *LUNAR AND PLANETARY SCIENCE XIV* p. 708-709.
- Skok, J.R., Mustard, J.F., Ehlmann, B.L., Milliken, R.E., et Murchie, S.L. (2010) "Silica deposits in the Nili Patera caldera on the Syrtis Major volcanic complex on Mars". *Nature Geoscience*, vol. **3**, n° **12**, p. 838-841, doi : 10.1038/ngeo990.
- Skrzypek, G., Jedrysek, M.O., et Sachabinski, M. (2003) "Oxygen stable isotope geochemistry of chrysoprase from Wiry and Szklary mines (SE Poland)". In *International Symposium on Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management, International Atomic Energy Agency* p. 358-359.
- Smallwood, A.G., Thomas, P.S., et Ray, A.S. (1997) "Characterisation of sedimentary opals by Fourier transform Raman spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. **53**, n° **13**, p. 2341-2345, doi : 10.1016/S1386-1425(97)00174-1.
- Smallwood, A.G., Thomas, P.S., et Ray, A.S. (2008) "Comparative analysis of sedimentary and volcanic precious opals from Australia". *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. **44**, p. 17 -22.

- Smekal, A. (1923) "Zur Quantentheorie der Dispersion". *Die Naturwissenschaften*, vol. **11**, n° **43**, p. 873-875, doi : 10.1007/BF01576902.
- Smith, M.R., et Bandfield, J.L. (2012) "Geology of quartz and hydrated silica-bearing deposits near Antoniadi Crater, Mars". *Journal of Geophysical Research*, vol. **117**, n° **E6**, p. 1-24, doi : 10.1029/2011JE004038.
- Smith, M.R., Bandfield, J.L., Cloutis, E. a., et Rice, M.S. (2013) "Hydrated silica on Mars: Combined analysis with near-infrared and thermal-infrared spectroscopy". *Icarus*, vol. **223**, n° **2**, p. 633-648, doi : 10.1016/j.icarus.2013.01.024.
- Solleiro-Rebolledo, E., Sedov, S., Gama-Castro, J., Flores Román, D., et Escamilla-Sarabia, G. (2003) "Paleosol-sedimentary sequences of the Glacis de Buenavista, Central Mexico: Interaction of Late Quaternary pedogenesis and volcanic sedimentation". *Quaternary International*, vol. **106-107**, p. 185-201, doi : 10.1016/S1040-6182(02)00172-6.
- Sosnowska, I., Buchenau, U., Reichenauer, G., Graetsch, H., Ibel, K., et Frick, B. (1997) "Structure and dynamics of the opal silica-water system". *Physica B: Condensed Matter*, vol. **234-236**, p. 455-457, doi : 10.1016/S0921-4526(96)01009-5.
- Spencer, R.J., Levinson, A.A., et Koivula, J.I. (1992) "Opal from Quérétaro fluid inclusions study". *Gems & Gemology*, vol. **28**, n° **1**, p. 28 - 34.
- Squyres, S.W., Arvidson, R.E., Ruff, S., Gellert, R., Morris, R. V, Ming, D.W., Crumpler, L., Farmer, J.D., Marais, D.J. Des, Yen, A., et autres (2008) "Detection of silica-rich deposits on Mars.". *Science*, vol. **320**, n° **5879**, p. 1063-1067, doi : 10.1126/science.1155429.
- Staatz, B.M.H., et Bauer, H.L. (1951) "Virgin Valley opal district Humboldt county , Nevada". *US Geological Survey Circular*, vol. **142**.
- Stein, C.L. (1982) "Silica recrystallization in petrified wood". *Journal of Sedimentary Research*, vol. **52**, n° **4**, p. 1277-1282, doi : 10.1306/212F8116-2B24-11D7-8648000102C1865D.
- Stillings, L.L., Drever, J.I., Brantley, S.L., Sun, Y., et Oxburgh, R. (1996) "Rates of feldspar dissolution at pH 3-7 with 0-8 m M oxalic acid". *Chemical Geology*, vol. **132**, n° **1-4**, p. 79-89, doi : 10.1016/S0009-2541(96)00043-5.
- Stolen, R.H., et Walrafen, G.E. (1976) "Water and its relation to broken bond defects in fused silica". *The Journal of Chemical Physics*, vol. **64**, n° **6**, p. 2623, doi : 10.1063/1.432516.
- Stolper, E. (1982) "Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. **81**, n° **1**, p. 1-17, doi : 10.1007/BF00371154.
- Stone, J., et Walrafen, G.E. (1982) "Overtone vibrations of OH groups in fused silica optical fibers". *Journal of Chemical Physics*, vol. **76**, n° **4**, p. 1712 - 1721.
- Stoops, G. (2007) "Micromorphology of soils derived from volcanic ash in Europe: A review and synthesis". *European Journal of Soil Science*, vol. **58**, n° **2**, p. 356-377, doi : 10.1111/j.1365-2389.2007.00903.x.
- Summerfield, M.A. (1979) "Origin and palaeoenvironmental interpretation of sarsens". *Nature*, vol. **281**, n° **5727**, p. 137-139, doi : 10.1038/281137a0.
- Summerfield, M.A. (1983) "Silcrete as a palaeoclimatic indicator: evidence from southern Africa". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. **41**, n° **1-2**, p. 65-79, doi : 10.1016/0031-0182(83)90076-7.
- Sylvestre, F. (2008) "Analyse de la composition isotopique en oxygène (d18O) des phytolithes de bois et des diatomées lacustres pour la mise au point de nouveaux traceurs paléoclimatiques continentaux". Université Aix-Marseille III.
- Tabor, N.J. (2008) "Geochemistry of pedogenic minerals from intrabasaltic strata as a means paleoclimate reconstruction". In *Abstracts in International Geological Congress* p. 1350991.

- Taylor, G.J. (2013) "The bulk composition of Mars". *Chemie der Erde - Geochemistry*, vol. **73**, n° **4**, p. 401-420, doi : 10.1016/j.chemer.2013.09.006.
- Taylor, T.N., Hass, H., Remy, W., et Kerp, H. (1995) "The oldest fossil ascomycetes". *Nature*, vol. **378**, n° **6554**, p. 244-244, doi : 10.1038/378244a0.
- Thiry, M., et Millot, G. (1987) "Mineralogical Forms of Silica and their Sequence of Formation in Silcretes". *SEPM Journal of Sedimentary Research*, vol. **Vol. 57**, n° **2**, p. 343-352, doi : 10.1306/212F8B25-2B24-11D7-8648000102C1865D.
- Thiry, M., et Milnes, A.R. (1991) "Pedogenic and Groundwater Silcretes at Stuart Creek Opal Field, South Australia". *SEPM Journal of Sedimentary Research*, vol. **Vol. 61**, n° **1**, p. 111-127, doi : 10.1306/D426769F-2B26-11D7-8648000102C1865D.
- Thiry, M., et Simon-coinçon, R. (1996) "Tertiary paleoweatherings and silcretes in the southern Paris Basin". *Catena*, vol. **26**, p. 1 - 26.
- Thiry, M., Schmitt, J.M., Rayot, V., et Milnes, A.R. (1995) "Géochimie des alterations des profils blanchis du régoithe tertiaire de l'intérieur de l'Australie". *C. R. Acad. Sci. Paris*, vol. **320**, n° **JANUARY**, p. 279-285.
- Thiry, M., Bertrand-Audebert, M., Grisoni, J.-C., Menillet, F., et Schmitt, J.-M. (1997) "Découverte de mollusques d'eau douce stampiens (Oligocene) et de traces de racines silicifiées au sommet des Grès de Fontainebleau près de Magny-les-Hameaux (Yvelines) ; implications paléoécologique et conséquences sur l'âge de la grésification paléoécologi". In *Géologie de la France* p. 45 - 52.
- Thiry, M., Milnes, A.R., Rayot, V., et Simon-Soinçon, R. (2006) "Interpretation of palaeoweathering features and successive silicifications in the Tertiary regolith of inland Australia". *Journal of the Geological Society*, vol. **163**, p. 723-736.
- Thollot, P., Mangold, N., Ansan, V., Le Mouélic, S., Milliken, R.E., Bishop, J.L., Weitz, C.M., Roach, L.H., Mustard, J.F., et Murchie, S.L. (2012) "Most Mars minerals in a nutshell: Various alteration phases formed in a single environment in Noctis Labyrinthus". *Journal of Geophysical Research*, vol. **117**, p. E00J06, doi : 10.1029/2011JE004028.
- Thomas, P.S., Šimon, P., Smallwood, A., et Ray, a. S. (2007) "Estimation of the diffusion coefficient of water evolved during the non-isothermal dehydration of Australian sedimentary opal". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. **88**, n° **1**, p. 231-235, doi : 10.1007/s10973-006-8133-x.
- Thomas, P.S., Šesták, J., Heide, K., Fueglein, E., et Šimon, P. (2010) "Thermal properties of Australian sedimentary opals and Czech moldavites". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. **99**, n° **3**, p. 861-867, doi : 10.1007/s10973-010-0706-z.
- Thomas, P.S., Heide, K., et Földvari, M. (2015) "Water and hydrogen release from perlites and opal". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. **120**, n° **1**, p. 95-101, doi : 10.1007/s10973-014-4336-8.
- Thomson, B.J., Bridges, N.T., Milliken, R., Baldridge, A., Hook, S.J., Crowley, J.K., Marion, G.M., de Souza Filho, C.R., Brown, A.J., et Weitz, C.M. (2011) "Constraints on the origin and evolution of the layered mound in Gale Crater, Mars using Mars Reconnaissance Orbiter data". *Icarus*, vol. **214**, n° **2**, p. 413-432, doi : 10.1016/j.icarus.2011.05.002.
- Tobler, D.J., Stefánsson, A., et G., B.L. (2008) "In-situ grown silica sinters in Icelandic geothermal areas". *Geobiology*, vol. **6**, n° **5**, p. 481-502, doi : 10.1111/j.1472-4669.2008.00179.x.
- Townsend, I.J. (2001) "The geology of australian opal deposits". *The Australian Gemologist*, vol. **21**, n° **1**, p. 34-37.
- Tsolis-Katagas, P., et Katagas, C. (1990) "Zeolitic Diagenesis of Oligocene Pyroclastic Rocks of the Metaxades Area, Thrace, Greece". *Mineralogical Magazine*, vol. **54**, n° **374**, p. 95-103, doi : 10.1180/minmag.1990.054.374.10.

- Ugolini, F., et Dahlgren, R. (2002) "Soil development in volcanic ash". *Global Environmental Research- ...*, p. 69-81.
- Ukstins, I.A., Renne, P.R., Wolfenden, E., Baker, J., Ayalew, D., et Menzies, M. (2002) "Matching conjugate volcanic rifted margins : Ar / Ar chrono-stratigraphy of pre- and syn-rift bimodal flood volcanism in Ethiopia and Yemen", vol. **198**.
- Ulliyott, J.S., et Nash, D.J. (2006) "Micromorphology and geochemistry of groundwater silcretes in the eastern South Downs, UK". *Sedimentology*, vol. **53**, n° **2**, p. 387-412, doi : 10.1111/j.1365-3091.2005.00762.x.
- Ulliyott, J.S., Nash, D.J., et Shaw, P. a. (1998) "Recent advances in silcrete research and their implications for the origin and palaeoenvironmental significance of sarsens". *Proceedings of the Geologists' Association*, vol. **109**, n° **4**, p. 255-270, doi : 10.1016/S0016-7878(98)80019-9.
- Ulliyott, J.S., Nash, D.J., Whiteman, C. a., et Mortimore, R.N. (2004) "Distribution, petrology and mode of development of silcretes (sarsens and puddingstones) on the eastern South Downs, UK". *Earth Surface Processes and Landforms*, vol. **29**, n° **12**, p. 1509-1539, doi : 10.1002/esp.1136.
- Ulrich, M., Muñoz, M., Guillot, S., Cathelineau, M., Picard, C., Quesnel, B., Boulvais, P., et Couteau, C. (2014) "Dissolution-precipitation processes governing the carbonation and silicification of the serpentinite sole of the New Caledonia ophiolite". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. **167**, n° **1**, p. 952, doi : 10.1007/s00410-013-0952-8.
- Utada, M. (2001a) "Zeolites in Burial Diagenesis and Low-grade Metamorphic rocks". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. **45**, n° **1**, p. 277-304, doi : 10.2138/rmg.2001.45.9.
- (2001b) "Zeolites in Hydrothermally Altered Rocks". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. **45**, n° **1**, p. 305-322, doi : 10.2138/rmg.2001.45.10.
- Van Cauwelaert, F.H., Jacobs, P.A., et Uytterhoeven, J.B. (1970) "Identification of the A-Type Hydroxyls on Silica Surfaces". *Journal of Physical Chemistry*, vol. **76**, n° **10**, p. 1434 - 1439.
- Vincent, R.K., et Thomson, F. (1972) "Spectral compositional imaging of silicate rocks". *Journal of Geophysical Research*, vol. **77**, n° **14**, p. 2465-2472, doi : 10.1029/JB077i014p02465.
- Viti, C., et Gemmi, M. (2009) "Nanostructure and microinfrared behavior of black opal from Garcias, Honduras". *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, vol. **186**, n° **1**, p. 11-20.
- Vogt, M. (2004) "Bei den Opalsuchern auf Honduras". *Mineralien Magazin Lapis*, vol. **29**, n° **10**, p. 43 - 54.
- Vysotskiy, S. V., Ignatiev, A. V., Khlestunova, A.G., Velivetskaya, T. a., et Okrugin, a. S. (2013) "Peculiarities of the oxygen isotope ratio in precious opals". *Russian Journal of Pacific Geology*, vol. **7**, n° **6**, p. 427-430, doi : 10.1134/S1819714013060079.
- Wada, K. (1987) "Minerals formed and mineral formation from volcanic ash by weathering". *Chemical Geology*, vol. **60**, n° **1-4**, p. 17-28, doi : 10.1016/0009-2541(87)90106-9.
- Walter, L.S., et Salisbury, J.W. (1989) "Spectral characterization of igneous rocks in the 8- to 12-μm region". *Journal of Geophysical Research*, vol. **94**, n° **B7**, p. 9203, doi : 10.1029/JB094iB07p09203.
- Watts, C.D., Simoneit, B.R., Maxwell, J.R., et Ragot, J.P. (1975) "The quincyite pigments. A novel series of fossil « dyes » from an Eocene sediment". In *Advances in organic geochemistry 1975: actas del 7th Congreso Internacional de Geoquímica Organica* p. 223 - 235. Madrid, Espagne.
- Weaver, F.M., et Wise, S.W. (1973) "Early diagenesis of deep sea bedded chert". *Antarctic J.*, vol. **Sept-Oct**, p. 298 - 300.
- Webb, J.A., et Finlayson, B.L. (1987) "Incorporation of Al , Mg , and water in opal-A : Evidence from speleothems". *American Mineralogist*, vol. **72**, p. 1204-1210.
- Weitz, C.M., Milliken, R.E., Grant, J. a., McEwen, a. S., Williams, R.M.E., Bishop, J.L., et Thomson,



- B.J. (2010) "Mars Reconnaissance Orbiter observations of light-toned layered deposits and associated fluvial landforms on the plateaus adjacent to Valles Marineris". *Icarus*, vol. **205**, n° **1**, p. 73-102, doi : 10.1016/j.icarus.2009.04.017.
- Weitz, C.M., Bishop, J.L., Thollot, P., Mangold, N., et Roach, L.H. (2011) "Diverse mineralogies in two troughs of Noctis Labyrinthus, Mars". *Geology*, vol. **39**, n° **10**, p. 899-902, doi : 10.1130/G32045.1.
- Weitz, C.M., Bishop, J.L., et Grant, J. a. (2013) "Gypsum, Opal, and Fluvial Channels within a Trough of Noctis Labyrinthus, Mars: Implications for Aqueous Activity during the Late Hesperian to Amazonian". *Planetary and Space Science*, vol. **87**, p. 130-145, doi : 10.1016/j.pss.2013.08.007.
- Weitz, C.M., Noe Dobrea, E., et Wray, J.J. (2015) "Mixtures of clays and sulfates within deposits in western Melas Chasma, Mars". *Icarus*, vol. **251**, n° **April**, p. 291-314, doi : 10.1016/j.icarus.2014.04.009.
- Wenk, H.R., et Bulakh, A. (2004) "Minerals: Their Constitution and Origin, 646 p.". Cambridge University Press.
- Wiens, R.C., Maurice, S., Barraclough, B., Saccoccio, M., Barkley, W.C., Bell, J.F., Bender, S., Bernardin, J., Blaney, D., Blank, J., et autres (2012) "The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests". *Space Science Reviews*, vol. **170**, n° **1-4**, p. 167-227, doi : 10.1007/s11214-012-9902-4.
- Williams, L.A., et Crerar, D.A. (1985) "Silica Diagenesis, II. General Mechanisms". *JOURNAL OF SEDIMENTARY PETROLOGY*, vol. **55**, n° **3**, p. 312-321.
- Wilson, M.J.J. (2014) "The structure of opal-CT revisited". *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. **405**, p. 68-75, doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.052.
- Witke, K., Götze, J., Rößler, R., Dietrich, D., et Marx, G.Ü. (2004) "Raman and cathodoluminescence spectroscopic investigations on Permian fossil wood from Chemnitz - A contribution to the study of the permineralisation process". *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. **60**, n° **12**, p. 2903-2912, doi : 10.1016/j.saa.2003.12.045.
- Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., et Oelkers, E.H. (2006) "The effect of crystallinity on dissolution rates and CO<sub>2</sub> consumption capacity of silicates". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **70**, n° **4**, p. 858-870, doi : 10.1016/j.gca.2005.10.016.
- Wray, J.J., Milliken, R.E., Dundas, C.M., Swayze, G. a., Andrews-Hanna, J.C., Baldridge, a. M., Chojnacki, M., Bishop, J.L., Ehlmann, B.L., Murchie, S.L., et autres (2011) "Columbus crater and other possible groundwater-fed paleolakes of Terra Sirenum, Mars". *Journal of Geophysical Research*, vol. **116**, n° **E1**, p. E01001, doi : 10.1029/2010JE003694.
- Yorke-Hardy, R. (1995) "Okanagan Opal Inc., Klinker property. Technical report on the property exploitation & development and preliminary product & property evaluation, 67 p.".
- (1996) "Okanagan Opal Inc., Kinkler Property: Report on geological mapping and bulk sampling on the property as part of the 1995 exploration & development program, 62 p.".
- Young, G.J. (1958) "Interaction of water vapor with silica surfaces". *Journal of Colloid science*, vol. **13**, p. 67 - 85.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., et Billups, K. (2001) "Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present". *Science*, vol. **292**, n° **5517**, p. 686-693, doi : 10.1126/science.1059412.
- Zachos, J.C., Breza, J.R., et Wise, S.W. (1992) "Early Oligocene ice-sheet expansion on Antarctica : Stable isotope and sedimentological evidence from Kerguelen Plateau , southern Indian Ocean". *Geology*, vol. **20**, p. 569-573.
- Zachos, J.C., Quinn, T.M., et Salamy, K.A. (1996) "High-resolution (100000 years) deep-sea foraminiferal stable isotope records of the Eocene-Oligocene climate transition".

*Paleoceanography*, vol. **11**, n° **3**, p. 251-266.

Zelenka, T. (1994) "Volcano-tectonical characteristics of the mineralized region at Telkibanya, NE-Hungary". *Topographia Mineralogica Hungariae*, vol. **II**, p. 81 - 86.

Zhang, M., et Moxon, T. (2012) "In situ infrared spectroscopic studies of OH, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in moganite at high temperatures". *European Journal of Mineralogy*, vol. **24**, n° **1**, p. 123-131, doi : 10.1127/0935-1221/2011/0023-2165.

Zhang, M., Salje, E.K.H., Carpenter, M. a., Wang, J.Y., Groat, L. a., Lager, G. a., Wang, L., Beran, A., et Bismayer, U. (2007) "Temperature dependence of IR absorption of hydrous/hydroxyl species in minerals and synthetic materials". *American Mineralogist*, vol. **92**, n° **8-9**, p. 1502-1517, doi : 10.2138/am.2007.2586.

Zhuravlev, L.T.T. (2000) "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. **173**, n° **1-3**, p. 1-38, doi : 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.

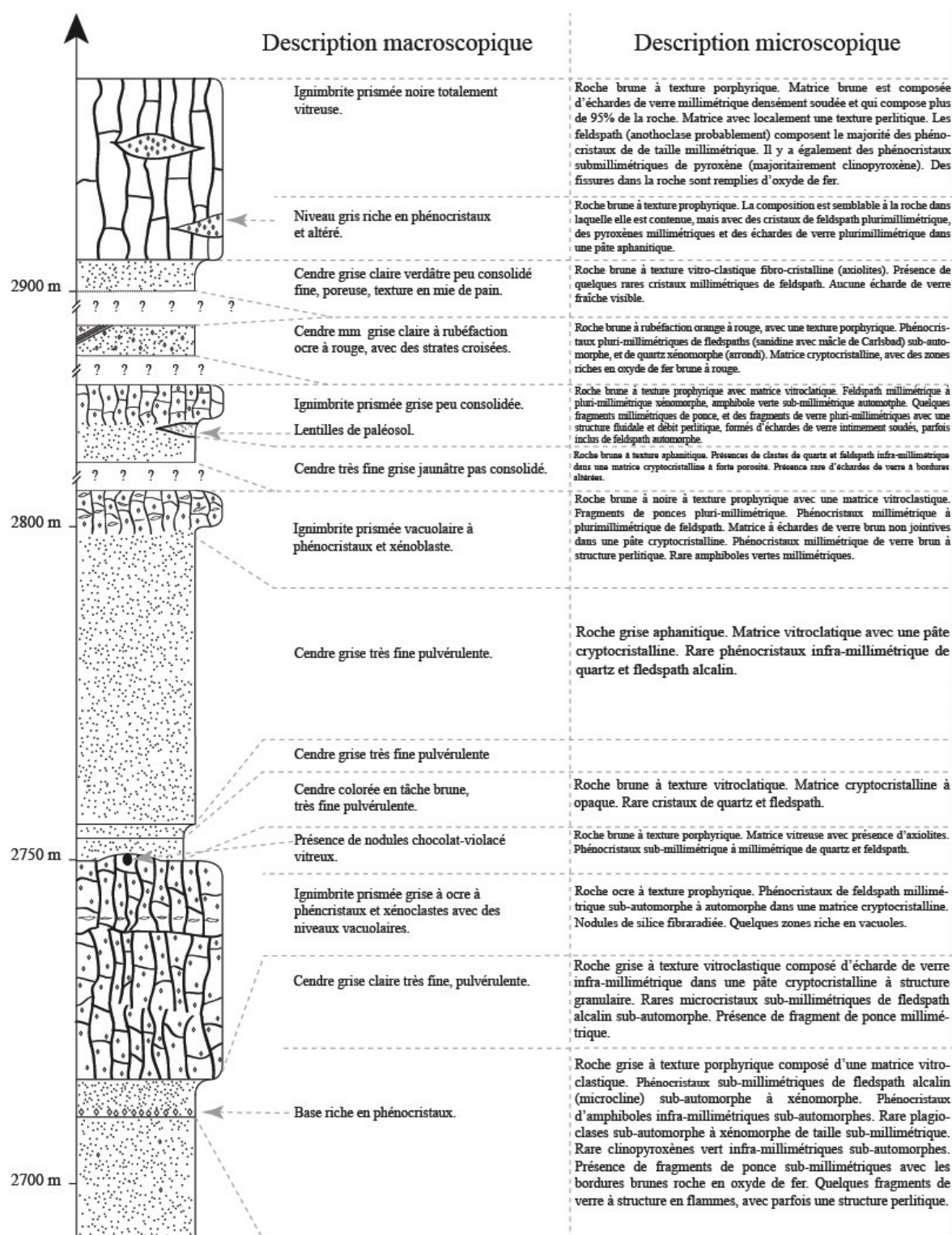
Zielinski, R.A. (1980) "Uranium in secondary silica : a possible exploration guide". *Economic Geology*, vol. **75**, n° **4**, p. 592-602, doi : 10.2113/gsecongeo.75.4.592.

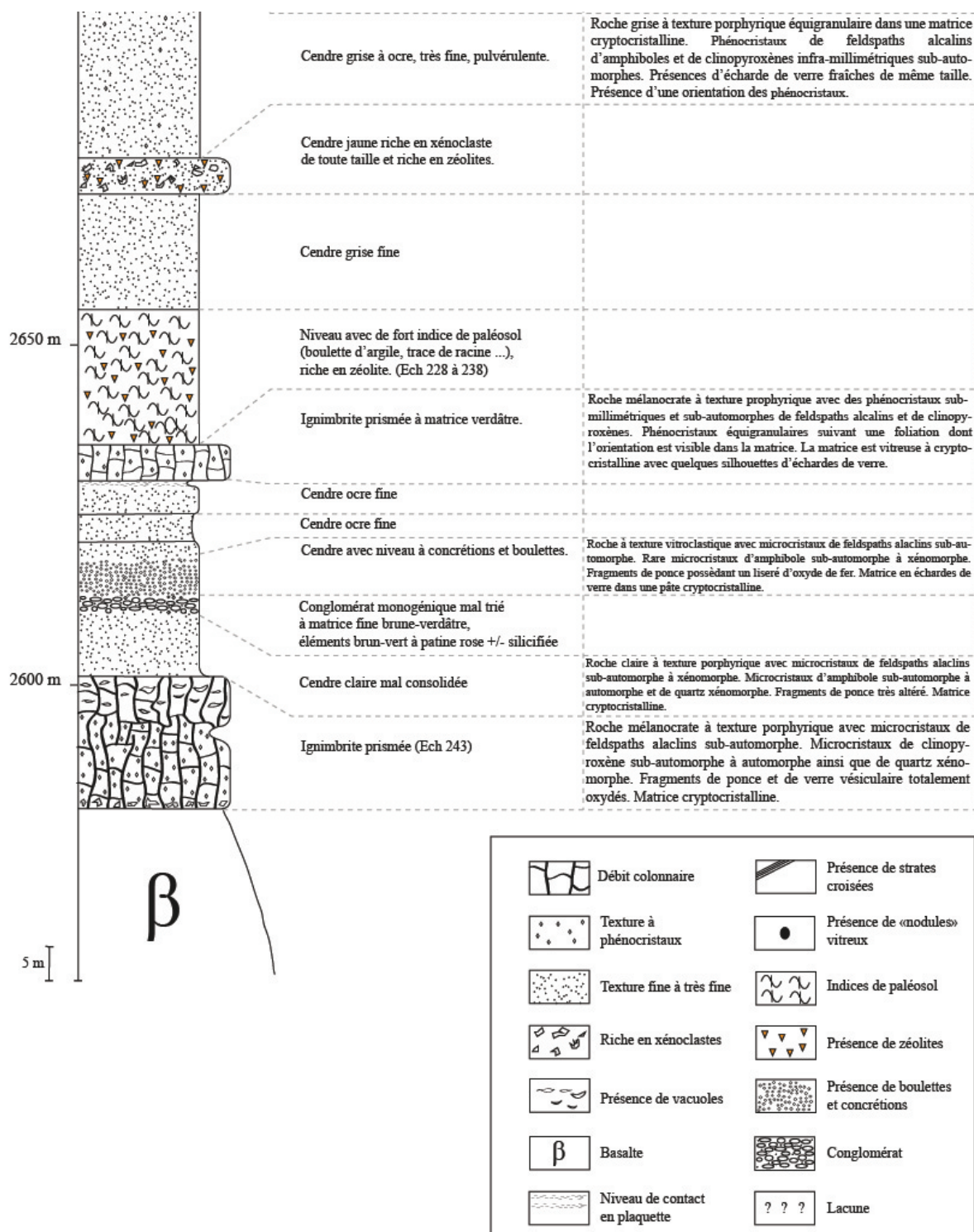
Zielinski, R.A. (1982) "Uraniferous Opal, Virgin Valley, Nevada: conditions of formation and implications for uranium exploration". *Journal of Geochemical Exploration*, vol. **16**, n° **3**, p. 197-216.



# Annexes

## I- Colonne lithostratigraphique de la partie acide du plateau de Wegel Tena





## **II- Article Géochronique : Rondeau et al. 2013**



la croissance des cristaux. Thomas et Davison (2012) concluent, à partir de l'étude d'inclusions magmatiques, que la diminution drastique de la température du magma pegmatitique libère un fluide aqueux de très faible densité responsable de la cristallisation tardive des cristaux ainsi que de leur corrosion hydrothermale. Par contre, London (2013) estime que ce fluide aqueux de très faible densité ne peut expliquer la formation de gros cristaux, à forme parfois courbe, qui poussent sur des cristaux plus petits généralement situés à la base des cavités, sans les fracturer. Il propose que la cristallisation des cristaux se ferait à partir d'un fluide qui s'appauvrirait en pneumatolytiques et deviendrait plus visqueux. L'augmentation de la viscosité expliquerait la croissance particulière de ces cristaux. Par la suite, et vers 350°C, la libération d'un fluide aqueux et silicaté déposerait les argiles qui englobent les gemmes dans les cavités.

### Conclusions

Les variétés des minéraux des groupes du beryl, de la tourmaline et du spodumène, la topaze et la spessartite sont des pierres fines qui tiennent une place importante dans la joaillerie et dans la bijouterie. Ces minéraux de

pegmatites présentent une gamme considérable de variétés minéralogiques, de couleur, de dureté et de dimension de cristaux qui suscitent l'intérêt des consommateurs et des collectionneurs. Ainsi, de nombreuses enseignes prestigieuses les valorisent par la création de bijoux exceptionnels où elles sont parfois associées aux pierres dites "précieuses". Leur esthétique, leur abondance et leur prix permettent également d'assurer une vente continue. Ce flot commercial est associé en amont à une production qui demeure artisanale. La prospection des pegmatites à gemmes reste difficile et la compréhension de leur genèse présente encore de nombreuses questions posées aux géologues et minéralogistes.

L.A. GROAT<sup>1</sup>, G. GIULIANI<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Dept. of Earth and Ocean Sciences, Univ. of British Columbia, Vancouver, British Columbia V6T 1Z4, Canada*

<sup>2</sup>*Univ. Paul Sabatier, GET/IRD, UMR CNRS-IRD-CNRS 5563, F-31400 Toulouse, France*

<sup>3</sup>*Univ. de Lorraine, CRPG UMR 7358 CNRS-UL, F-54501 Vandœuvre-lès-Nancy cedex, France*

## 4 • Géologie et gemmologie des opales nobles

L'opale est l'une des rares espèces minérales qui soit amorphe et qui possède une formule chimique variable : c'est une silice qui contient de l'eau en quantités variables (1 à 20 %) environ. Elle forme la plupart du temps une masse opaque à translucide, de couleur variée : c'est l'opale commune. La variété la plus recherchée est l'opale noble, ou opale précieuse, qui montre des taches de couleurs de diffraction, irisations de couleur spectrale pure, juxtaposées et mouvantes lorsque la pierre bouge par rapport à la lumière. Cet effet lumineux spectaculaire est spécifique à l'opale noble. Il est dû à sa structure composée de billes de silice de diamètre homogène, compris entre 100 et 300 nm, empilées régulièrement pour former un cristal optique (Sanders, 1964). La lumière visible est diffractée par l'empilement régulier des sphères générant une alternance de plans de densité optique légèrement différente (fig. 4-1). Le réseau diffractant la lumière visible, on peut appeler les opales nobles des cristaux optiques. C'est la découverte de la structure des opales nobles qui a initié la recherche et le développement de matériaux artificiels à structure opale, ou opale inverse, pour toute l'industrie des cristaux photoniques.

Cet article présente les propriétés gemmologiques remarquables de l'opale noble, puis détaille la géologie des principaux gisements économiques dans le monde. La discussion se focalise sur des questions géologiques.

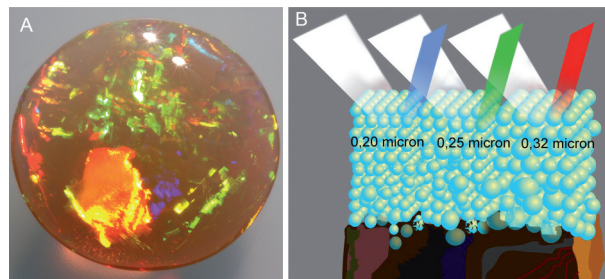


Fig. 4-1. – La diffraction de couleurs spectrales pures par l'opale est due à sa structure en « cristal optique », des sphères de silice organisées en réseau tridimensionnel.

### Gemmologie

#### Chaque opale est unique

La répartition des taches ou lignes de diffraction, leurs couleurs et leurs dimensions sont tellement variables que chaque opale taillée est unique : il est très difficile d'en trouver deux semblables au point de les confondre. C'est une des spécificités de l'opale par rapport aux autres gemmes : d'ordinaire, les gemmes facettées répondent plutôt à des critères de caractère répétitif. De plus, un petit défaut (une fracture guérie, une inclusion...) peut vite participer à l'esthétique d'une opale s'il s'intègre bien au paysage généré par les taches de diffraction.

# Dossier

## Les fossiles opalisés

L'opale est un minéral dont la genèse est fortement liée aux processus de surface (altération supergène). L'existence de nombreux gisements à fossiles opalisés en est un des témoins. Ainsi, le gisement australien de Lightning Ridge (Keats, 1983 ; Smith, 1999) a fourni quantité de fossiles opalisés de dinosaures, carapaces de tortue, dents de mammifères, coquilles de mollusques (bivalves et gastéropodes), rostrs de bélemnites, végétaux (troncs, branches, pommes de pin), etc. Le gisement de Virgin Valley, Nevada (USA), connu pour ses troncs opalisés, en est un autre exemple (Gaber, 2007).

## Les digites

Parmi les nombreuses figures que peuvent produire les taches de diffraction, il en est une famille spectaculaire, fréquente en Éthiopie : c'est la formation de colonnes parallèles diffractantes englobées dans une matrice d'opale d'aspect différent (fig. 4-2). On appelle ces figures des « digites » car elles ressemblent à des doigts juxtaposés (Gauthier *et al.*, 2013) à l'échelle millimétrique. Nous avons récemment proposé (Rondeau *et al.*, 2013) que ces digites se forment en plusieurs étapes (voir fig. 4-3) :

- formation d'un large volume d'opale monocristalline (au sens optique du terme) avec une surface libre ;
- apparition de sous-joints de grain développant une série de prismes verticaux à contour polygonal, perpendiculaires à la surface libre ;
- passage à des conditions dans lesquelles le fluide permet la dissolution aux sous-joints de grains qui sont des zones de faiblesse, ce qui sépare les prismes et les arrondit en colonnes ;
- reprise du dépôt d'opale dans les zones dissoutes mais dans des conditions légèrement différentes.

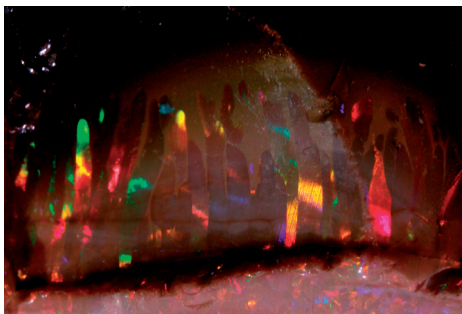


Fig. 4-2. – Les opales d'Éthiopie montrent souvent une structure en « doigts » parallèles diffractant à terminaison arrondie et baignant dans une matrice d'aspect différent : ce sont des digites. Largeur de l'image : 3 cm. Photo F. Mazzero.

## Le caractère hydrophane : un problème de poids

L'opale est souvent légèrement poreuse, parfois très poreuse, ce qui lui permet d'absorber une quantité d'eau

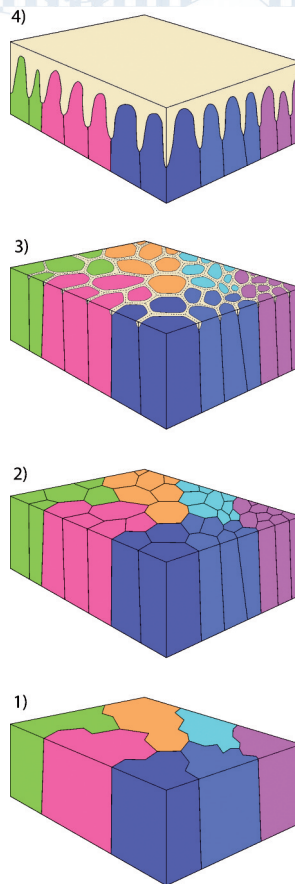


Fig. 4-3. – La formation des digites, colonnes parallèles séparées par une matrice homogène, peut s'expliquer par la succession suivante :

- 1) formation de larges domaines optiquement monocristallins ;
- 2) développement de sous-joints de grain formant des prismes verticaux polygonaux ;
- 3) dissolution préférentielle aux joints et sous-joints de grains ;
- 4) dépôt d'une opale d'aspect différent

parfois élevée. Par conséquent sa masse augmente, parfois considérablement et donc également sa densité. Le phénomène est reconnu et compris depuis fort longtemps (Reusch, 1865). Nous avons identifié des opales dont la masse a augmenté de plus de 20 % (Rondeau *et al.*, 2010). Si le phénomène est curieux pour le scientifique, il est angoissant pour les négociants car les exportations et importations de gemmes sont contrôlées par la masse des pierres, mesurées au centième de carat : or une opale exportée dans un pays sec et importée dans un pays humide peut voir sa masse augmenter considérablement, donc également sa valeur douanière et l'importateur d'être soupçonné de fraude.

Le phénomène est spectaculaire lorsque cette absorption d'eau s'accompagne d'un changement d'apparence : elle peut passer d'opaque à translucide ou à beaucoup plus transparente (fig. 4-4). En effet, la porosité peut être responsable de la translucidité de l'opale, par effet de diffusion de type Mie, si les pores ont un diamètre de l'ordre du micromètre. Si l'eau remplit ces pores, la diffusion diminue et l'opale gagne en transparence. Quand l'opale est noble, ses jeux de couleurs se trouvent parfois renforcés par l'absorption d'eau mais parfois les jeux de couleurs disparaissent. Il existe même des opales qui sont com-



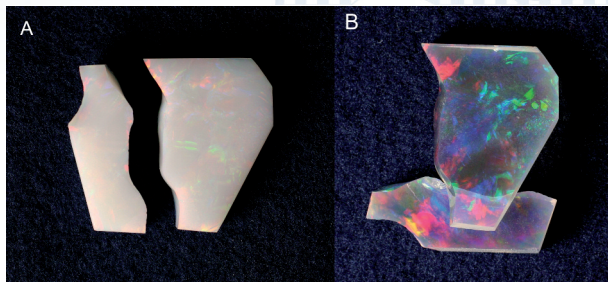


Fig. 4-4. – Cette opale d'Éthiopie est blanc opaque sans jeux de couleurs quand elle est sèche. Après 15 minutes dans l'eau, elle devient transparente et très diffractante. C'est le caractère hydrophane, parfaitement réversible. Largeur des images : 2 cm. Photos B. Rondeau.

munes à sec et nobles une fois plongées dans l'eau : c'est la « *magic opal* ». Tous ces changements sont complètement réversibles et reproductibles à l'envie.

*Note : Diffusion de Mie, phénomène optique découvert en 1908 par Gustav Mie, physicien allemand. Pour des particules plus grosses que la longueur d'onde de la lumière, tout le rayonnement est diffusé, ce qui explique la translucidité de certaines matières. Dans les opales, ce sont les pores qui jouent ce rôle.*

### La stabilité des opales

On attend d'une gemme qu'elle ne se détériore pas avec le temps. On écarte de ce fait les gemmes fracturées qui pourraient se briser après avoir été montées en bijou. Si le tri est facile pour la plupart des minéraux, il est beaucoup plus difficile pour l'opale. En effet une magnifique opale, brute ou taillée, peut se révéler instable avec le temps : on pourra voir se développer à partir de l'intérieur un œuf blanchâtre qui envahira une bonne partie de l'opale, la rendant impropre à la bijouterie (fig. 4-5), ou bien, second problème, par le simple fait d'attendre, elle pourra se fracturer (fig. 4-6). Ces deux phénomènes de



Fig. 4-5. – Les opales transparentes de beaucoup de gisements développent parfois après la taille un zonage blanc opaque qui épouse par l'intérieur les contours de la pierre taillée. Cette instabilité est inconnue, imprévisible et irréversible. Largeur de l'échantillon : 2,5 cm. Photo B. Rondeau.

déstabilisation peuvent s'exprimer quelques minutes après l'extraction, mais parfois plusieurs années après. C'est donc un (double) problème commercial majeur, qui n'a jamais été résolu entièrement. L'étude la plus complète du blanchissement est due à Aguilar-Reyes (2004). Elle a montré qu'il est lié à une certaine perte en eau de l'opale et à l'apparition de pores d'environ 1 micron de diamètre

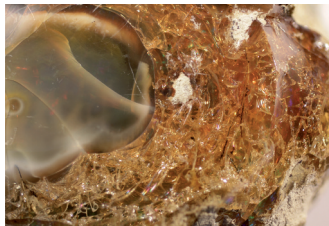


Fig. 4-6. – Certaines opales craquèlent après l'extraction, parfois après la taille. Cette instabilité est inconnue et irréversible. Largeur de la photo : 6 cm. Photo B. Rondeau.

(responsables de la diffusion). La déstabilisation par fracturation n'a jamais été étudiée en détail. On peut envisager qu'elle soit également liée à un départ d'eau (conserver les opales dans l'eau ou les sécher très doucement retarde ou empêche le phénomène) ou à la libération de contraintes mécaniques. On peut espérer que les futures études consacrées à ces phénomènes permettront de développer des techniques pour stabiliser les opales avant leur commercialisation.

### Géologie

Les indices et gisements exploités d'opale noble dans le monde sont peu nombreux (fig. 4-7). Les lignes qui suivent présentent le contexte géologique des principaux gisements économiques d'après la littérature, complété pour certains (Australie, Éthiopie) par nos données de terrain.

#### Les gisements d'Australie

En Australie, l'opale noble est exploitée et signalée dans une multitude de gisements, dont l'inventaire est disponible dans de nombreuses publications (par exemple, Eckert, 1997). La grande majorité d'entre eux sont encaissés dans les roches sédimentaires du Crétacé du Grand Bassin Artésien. De rares gisements sont encaissés dans des roches volcaniques sans lien avec le bassin (Tintenbar, Nouvelle-Galles du Sud). Le gisement de Kalgoorlie, en Australie occidentale, est très différent.

#### Grand Bassin Artésien

La plupart des gisements sont répartis sur un territoire de 1 000 x 1 500 km dans le Grand Bassin Artésien, un bassin sédimentaire qui couvre une bonne partie du Queensland, le nord de la Nouvelle-Galles du Sud, le nord-est l'Australie méridionale et une toute petite partie du Territoire du Nord. Ce bassin, individualisé au Crétacé, a subi une longue histoire d'altération depuis la fin du Crétacé jusqu'à aujourd'hui. La plupart des gisements d'opale sont disposés sur le pourtour du bassin, certains sont situés juste à l'extérieur (Mintabie) et d'autres plutôt vers le centre (Quilpie). Toutes ces opales sont encaissées dans des roches du Crétacé, à l'exception des opales de Mintabie, encaissées dans des schistes de l'Ordovicien. Ce gisement est cependant classé avec les gisements du bassin sédimentaire car l'opale a très pro-



Fig. 4-7. – Carte des gisements d'opale noble exploités dans le monde aujourd'hui ou dans le passé. Les USA, le Mexique et l'Australie comptent beaucoup plus de gisements ; seuls les plus importants sont indiqués.

bablement été générée suivant le même processus qui s'est étendu jusque dans les roches sous-jacentes, les sédiments du Crétacé ayant été érodés depuis.

Les opales occupent des sites très variables selon les gisements et même au sein d'un seul gisement : des veines ou fractures, des fossiles très variés (os de dinosaures, coquilles de mollusques, rostrés de bélemnites...), des pseudomorphoses de minéraux, des terriers, des fentes concentriques dans des concrétions ferrugineuses (les Boulders du Queensland, dont les fameuses Yowah nuts), la porosité des sédiments (grès opalisés d'Andamooka), etc... La roche hôte de l'opale est également variable : des grès argileux à grain fin ou grossier, des arkoses, des argilites, des concrétions ferrugineuses. Cette grande diversité pourrait suggérer une diversité de processus de formation. Cependant, toutes ces opales ont les mêmes caractéristiques gemmologiques (toutes sont de l'opale amorphe et montrent des figures de diffraction similaires) et de nombreuses caractéristiques géologiques communes : on les trouve dans la tranche supérieure des roches du Crétacé, fortement altérées en kaolinite. Sous cette tranche de quelques dizaines de mètres d'épaisseur, les roches considérées comme « non altérées » sont très riches en montmorillonite. Au-dessus, on observe très souvent une couche de silcrète formée par altération au Tertiaire qui forme des reliefs très marqués dans le paysage sous forme de buttes témoin (Senior et Mabbutt, 1979).

#### Région de Coolgardie-Kalgoorlie

La région de Coolgardie compte deux gisements d'opale noble qui ont fourni quelques belles pierres et ont fait l'objet d'exploitation sporadique depuis leur découverte au début du 20<sup>e</sup> siècle : Three Mile Hill et Cowarna (Fetherston *et al.*, 2013). Le gisement de Three Mile Hill est situé à 5 km au nord-est de Coolgardie, près de la route reliant Coolgardie à Kalgoorlie, vers 30°55'2"S, 121°11'35"E. La carte géologique au 1/250 000 de Kalgoorlie montre que le gisement est encaissé dans une série magmatique plissée archéenne comportant différentes roches intrusives et effusives : komatiites, gabbros, gabbros quartzeux, dolérites, basaltes et, plus haut dans la série, des roches volcanoclastiques.

L'opale se trouve dans un réseau de veines qui s'entrecroisent dans un horizon de schistes graphitiques dont la puissance peut dépasser 6 m. Les veines à opales recoupent un réseau de veines quartzueuses (Ball, 1975). L'opale est parfois trouvée dans le quartz dont elle peut recouvrir des cristaux. Toutes ces observations montrent qu'elle est postérieure à la formation du quartz. Cette opale montre la structure en sphères de silice typique de l'opale-A (Ball, 1975).

#### Les gisements d'Éthiopie

Du point de vue géologique et géographique, on distingue deux gisements majeurs d'opale noble en Éthiopie :



Mezezo dans la province du Shewa et Wegel Tena dans la province du Wollo (200 km au nord).

### Mezezo

Les opales du gisement de Mezezo sont situées dans une épaisse couche d'ignimbrites de l'Oligocène comportant un niveau remarquablement riche en nodules pluricentimétriques interprétés comme des lapilli. Beaucoup de ces nodules sont remplis d'opale, souvent commune, parfois noble. Les lapilli et la roche encaissante – des cendres volcaniques consolidées – sont fraîches (Johnson *et al.*, 1996 ; Mazzero 2003).

### Wegel Tena

Ce gisement correspond en fait à un ensemble de petits gisements répartis sur un même niveau stratigraphique d'une épaisse série volcano-sédimentaire constituée de plusieurs milliers de mètres de basalte surmontés d'un petit millier de mètres d'ignimbrites rhyolitiques (Rondeau *et al.*, 2010). Le niveau opalisé se situe vers le tiers supérieur de l'épisode ignimbritique, 150 à 250 mètres sous le niveau du plateau abyssinien. Il affleure donc à flanc de falaise. Il est discontinu, deux gisements pouvant être séparés par une distance de plusieurs kilomètres. Chaque gisement porte un nom local et se présente sous forme d'une lentille horizontale de quelques mètres d'épaisseur et large de 100 mètres ou plus. Il arrive assez souvent qu'un gisement comporte plusieurs niveaux opalisés superposés, indiquant que l'histoire s'est répétée au même endroit entre plusieurs éruptions (fig. 4-8). Plus d'une vingtaine de gisements ont été découverts ; il y en aura probablement davantage dans

le futur : en effet cette zone n'est connue que depuis 2008 et la prospection par les mineurs locaux va bon train.

Le niveau opalisé correspond à une altération intense sur une épaisseur de plusieurs mètres à une dizaine de mètres, interprétée comme un paléosol (Rondeau *et al.*, 2012). La roche est constituée d'argile (montmorillonite) parfois agglomérée en boulettes. On y observe souvent au microscope des fentes de dessiccation et d'éluviation. Des cavités cylindriques irrégulières laissées par d'anciennes racines sont fréquentes. Elles sont souvent tapissées de zéolites (chabazite-Ca) incolores à jaune vif. L'opale, déposée en dernier, remplit une partie de ces cavités. On observe au microscope et à l'œil nu dans de nombreux échantillons des fossiles végétaux remarquablement bien conservés dans l'opale. Les structures cellulaires observées au MEB montrent que ce sont des racines et radicelles.

### Les gisements du Mexique

L'opale mexicaine est connue essentiellement pour sa variété commune transparente orange à rouge, l'opale de feu. Elle présente souvent aussi des jeux de couleur, ce qui en fait de l'opale de feu noble. Les gisements d'opale noble au Mexique sont très nombreux et s'étalent sur une très grande surface, répartie sur de nombreux états dont Jalisco, Guanajuato, Querétaro, Hidalgo... Tous ces gisements sont encaissés dans des roches volcano-sédimentaires du Cénozoïque partiellement altérées en argile (kaolinite). Des études de thermométrie sur inclusions fluides biphasées ont indiqué des températures de formation d'au moins 160°C (Spencer *et al.*, 1996), ce qui suggère un processus hydrothermal tardi-magmatique.

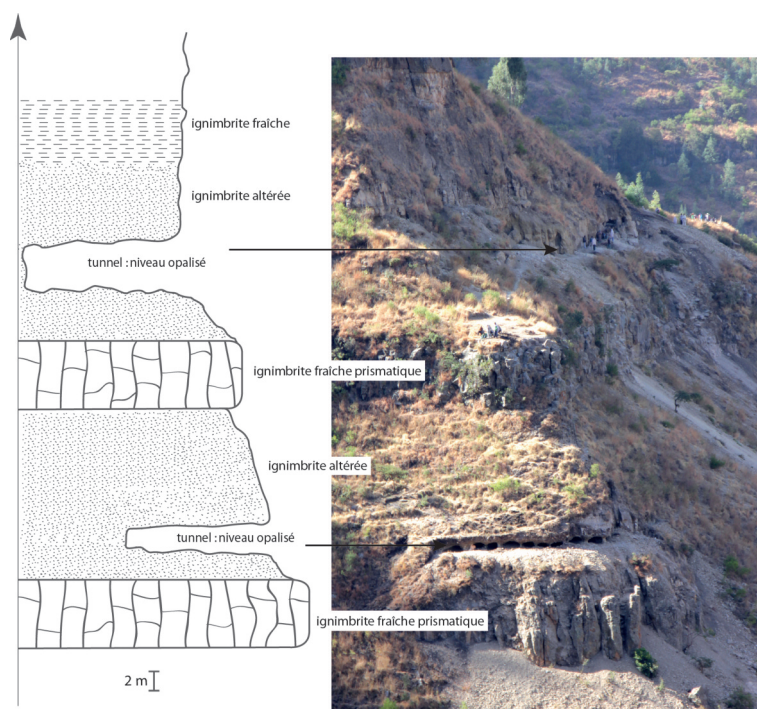


Fig. 4-8. – L'opale de Wegel Tena (province du Wollo, Éthiopie) se trouve dans des niveaux horizontaux particulièrement altérés, dans des paléosols développés dans des ignimbrites rhyolitiques. Plusieurs niveaux sont localement superposés, ce qui suggère une répétition des conditions favorables au dépôt de l'opale au même endroit, entre plusieurs éruptions de cendres. Photo B. Chauviré.

# Dossier

## Le gisement de Slovaquie

Le gisement d'opale noble de Dubník, quelques dizaines de kilomètres au sud-est de Prešov en Slovaquie orientale, est l'unique gisement économique d'opale noble en Europe. C'est aussi le plus anciennement connu ; il a été exploité depuis l'époque romaine jusqu'en 1922. Il se situe dans le complexe volcanique de Zlatá Baňa. La carte géologique de Tchécoslovaquie (aujourd'hui Républiques tchèque et slovaque) au 1/500 000 interprète ce complexe comme une grande unité de pyroclastites andésitiques englobant des lentilles d'andésite massive de différentes compositions minéralogiques (Fusán *et al.*, 1967) ou bien comme une alternance de coulées de lave et d'émissions de cendres formant des couches volcano-sédimentaires. Ces andésites datent du Miocène (10 à 15 Ma) (Zelenka, 1994). Beudant, en 1922, avait décrit les roches encaissantes de l'opale noble comme une brèche à éléments grossiers dans laquelle l'opale remplit soit des nids semblant contemporains du dépôt de la roche, soit des fissures postérieures. Kaličiak *et al.* (1976) et Ďud'a et Molnár (1992) donnent les dimensions de cette brèche : 80 à 100 m d'épaisseur et plus de mille mètres de longueur. Ils interprètent cette brèche comme d'origine tectonique, dans la mesure où elle est contrôlée par des failles décrochantes à fort pendage, orientées grossièrement NNO-SSE. La roche encaissante de l'opale est fraîche.

## Le gisement de Pedro II, Piauí, Brésil

L'unique gisement d'opale noble d'intérêt économique en Amérique du Sud se situe au Brésil, dans un rayon d'une dizaine de kilomètres autour de Pedro II (prononcer *Pedro Segundo*), dans le nord-est de l'État de Piauí. L'essentiel des données qui suivent sont tirées de Cassedanne (1968), Jobbins (1980) et Bittencourt-Rosa (1988). Les roches encaissant l'opale sont constituées d'une alternance d'arénites, siltites et shales datant du Dévonien (formation Cabeças). Cette série sédimentaire est intrudée de sills et de dykes de diabase datant du Jurassique-Crétacé (formation Orozimbo). L'opale noble, accompagnée d'opale commune et de calcédoine, se présente en remplissage de fractures occasionnées par la mise en place d'un sill dans les roches sédimentaires immédiatement surincombantes. La silice (sous ses différentes formes) cimente les cristaux de plagioclase, quartz, hématite détritiques de l'arénite. Le dépôt de silice a été accompagné de celui de gypse en cristaux automorphes, dont certains sont épigénisés en hématite. L'opale est de moins en moins abondante à mesure qu'on s'élève dans la série sédimentaire et donc qu'on s'éloigne de la surface du sill.

La mise en place du sill a généré de nombreuses frac-

tures et fissures ainsi que des brèches tectoniques à éléments anguleux d'arénite, siltite et shale. Le ciment de ces brèches est un mélange d'argile et de différentes variétés de silice dont l'opale noble. Les minéraux accessoires de ce ciment sont le gypse et la barytine. La succession paragenétique du ciment est la suivante : barytine et quartz pétaloïde - gypse - hématite - opale. Ces deux dernières phases tendent à pseudomorphoser le gypse.

L'essentiel de l'opale noble d'intérêt économique se trouve dans les niveaux bréchiques.

Le sill de diabase montre un gradient progressif d'altération de bas en haut. Cette altération est à mettre en relation avec le niveau d'argiles qui marque le contact avec les arénites. La transition du sill à l'arénite est parfois difficile à pointer, elle est plutôt progressive car brouillée par l'altération. L'opale noble, également présente dans la diabase, dans les fissures et les zones argileuses, est d'autant plus abondante que l'altération est prononcée.

## Discussion géologique

### Gisements sédimentaires versus gisements volcaniques : un faux débat ?

L'opale noble est connue depuis très longtemps comme un produit d'altération superficielle. La totalité des gisements documentés montre que cette altération est continentale. Elle est souvent clairement supergène (Australie, Éthiopie...), parfois hydrothermale ou tardi-magmatique (Slovaquie, Mexique ?). Le processus est parfois considéré comme une évidence sans pour autant qu'il soit démontré (par exemple, Vysotsky *et al.*, 2010).

De très nombreux gisements d'opale noble sont encaissés dans des roches volcano-sédimentaires plus ou moins altérées (ignimbrites du Mexique, des États-Unis, d'Éthiopie, de Slovaquie...) ou bien dans des roches strictement volcaniques fraîches (basalte à Zimapán, Mexique et à Okanagan, Canada par exemple). Dans ce dernier cas, elles sont recouvertes par une couche d'ignimbrite altérée (Zimapán). Le gisement d'Australie paraît atypique car il ne semble pas lié à un quelconque volcanisme. Des observations attentives montrent que les sédiments crétacés du Grand Bassin Artésien sont le produit du remaniement de la formation Whittaker, elle encore très majoritairement constituée de matériaux fins volcano-sédimentaires (Rey, 2013). Le gisement de Pedro II (Brésil) est encaissé dans des grès mais sa genèse est liée à des intrusions de diabase.

Il y a donc un point commun très récurrent dans tous les gisements d'opale noble : ils sont associés à l'altération continentale de cendres volcaniques, plus ou moins remaniées au préalable.

La présence d'opale dans les géodes de basalte frais, observée dans de nombreux gisements et indices, amène



à se poser la question de la source de silice : nous proposons que des fluides d'altération d'un autre niveau géologique aient percolé à travers la série pour venir remplir les géodes d'un basalte qui n'a pas été lui-même altéré. Cette histoire géologique se lit très bien dans l'indice éthiopien de Tirtriya Giyorgis : on y observe une couche de basalte dont la partie supérieure montre des vésicules remplies d'opale, qui est immédiatement recouverte d'ignimbrite altérée en paléosol contenant des nodules d'opale (fig. 4-9). On peut imaginer un scénario similaire

pour le gisement d'Okanagan (Canada), mais la couche altérée n'a pas été décrite dans la littérature consultée. On peut aussi proposer que c'est ainsi que se sont formés les lapilli opalisés du gisement de Mezezo en Éthiopie.

Questions ouvertes : les cendres volcaniques sont très communes et ont subi très souvent une altération continentale. Dans ces conditions, pourquoi l'opale noble est-elle si rare ? Y a-t-il un climat particulier nécessaire à la formation d'opale noble ? Des conditions de circulation d'eau spécifiques, ni trop lentes ni trop rapides ?

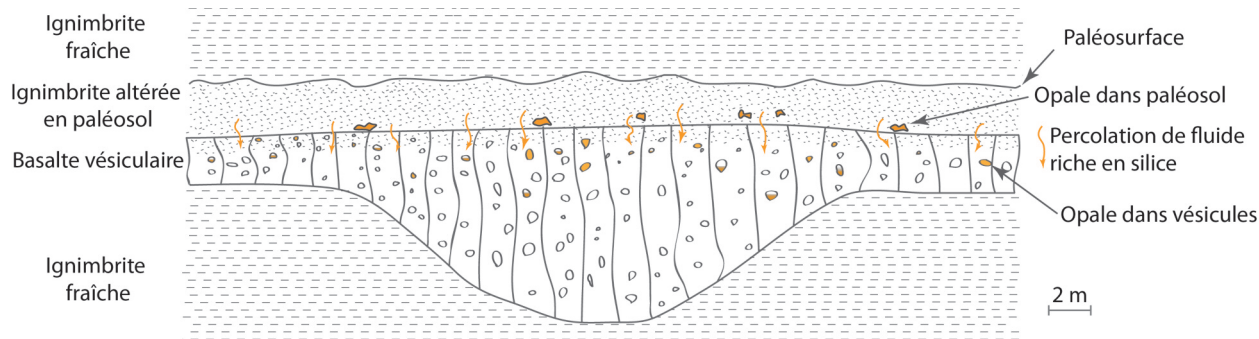


Fig. 4-9. – L'indice de Tirtriya Giyorgis (Wollo, Éthiopie) est un basalte vésiculaire surmonté d'une ignimbrite altérée en paléosol. L'opale remplissant les vésicules supérieures vient clairement de l'altération de l'ignimbrite.

B. RONDEAU<sup>1</sup>, B. CHAUVIRÉ<sup>1</sup>, F. MAZZERO<sup>2</sup>,  
D. AYALEW<sup>3</sup>, E. FRITSCH<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Univ. de Nantes, Lab. de Planétologie et Géodynamique,  
UMR-CNRS 6112, F-44322 Nantes Cedex 3

<sup>2</sup>Opalinda, 53 rue Lafayette, 75009 Paris

<sup>3</sup>Univ. d'Adis Abeba, dépt des Sciences de la Terre, Adis  
Abeba, Éthiopie

<sup>4</sup>Univ. de Nantes, Inst. des Matériaux Jean Rouxel, UMR-  
CNRS 6205, F-44322 Nantes Cedex 3



**Boris CHAUVIRÉ**

## **Genèse de silice supergène sur Terre et implications sur Mars**

Genesis of supergenous silica on Earth and implications on Mars

### **Résumé**

La silice ( $\text{SiO}_2$ ), composant important des planètes telluriques, se trouve sous diverses formes. La genèse de ses polymorphes amorphes et mal cristallisés (opale-A, opale-CT, calcédoine) est encore mal comprise sur Terre. En 2008, des régions de Mars montrent des signatures spectroscopiques de silice amorphe hydratée (« opaline silica »). Pour comprendre la signification géologique de cette silice, deux approches ont été utilisées. La première est l'étude d'un cas terrestre : le gisement d'opale de Wegel Tena (Éthiopie). La géologie montre que ces opales sont issues de la pédogenèse : argiles illuviales, textures pédogéniques, analyses géochimiques, fossiles végétaux. L'organisation stratiforme et la présence d'argile sont communes aux détections martiennes. La seconde approche consiste à décrypter la signature infrarouge de silices d'origine géologique terrestre connue. Des critères basés sur la signature infrarouge de l'hydratation des silices (bandes vers 4500, 5200 et 7000  $\text{cm}^{-1}$ ) permettant de déduire la structure (opale-CT, opale-A ou calcédoine) et le mode de genèse de la silice (hydrothermalisme ou altération continentale) ont été créés. Il est démontré que la silice amorphe hydratée enregistre les conditions géologiques de sa formation. Ce travail propose une nouvelle classification basée sur les processus de genèse, afin d'identifier les différences induites par ceux-ci. Il est également discuté d'extraire de la signature infrarouge de la silice martienne toutes les informations possibles (structure, mode de formation). Les instruments qui seront embarqués sur les futurs rovers martiens pourraient amener à une meilleure compréhension de la géologie de cette silice.

### **Mots clés**

Silice, opale, géologie, Éthiopie, spectroscopie infrarouge, hydratation, Mars.

### **Abstract**

Silica ( $\text{SiO}_2$ ), significant constituent of telluric planet, can be found under various forms. Genesis of amorphous and cryptocrystalline polymorphs (opal-A, opal-CT, chalcedony) is not well understood on Earth. In 2008, several areas on Mars surface exhibit spectroscopic feature of hydrated amorphous silica ("opaline silica"). To understand the geological significance of this silica, two approaches have been used. The first one is the study of a terrestrial case: the opal deposit of Wegel Tena, in Ethiopia. The geology shows that these opals are pedogenetic: illuvial clays, pedogenic texture, geochemical analysis, plant fossils. Stratiform organization associated with clays, is common with silica observed on Mars. The second approach is based on the accurate understanding of the infrared signature of silica from well-constrained origin. Criteria based on the infrared signature of hydration in silica (bands about 4500, 5200 et 7000  $\text{cm}^{-1}$ ) were created. They enable to discriminate structure (opal-A, opal-CT, chalcedony) and genesis processes (hydrothermal or weathering process) of silica. This work establishes a new classification based on genesis processes to identify differences implied by them. Extracting all information from the infrared signature of martian silica is also discussed. In conclusion, amorphous hydrated silica records the geological conditions of their formation. Instruments on board of the future martian rovers could bring some clues to understand the geology of these silica

### **Key Words**

Silica, opal, geology, Ethiopia, infrared spectroscopy, hydration, Mars.